

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年4月5日 (05.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/23497 A1

(51) 国際特許分類: C09K 11/06, C07C 13/62, 211/61, 217/92, 217/94, 229/74, 255/58, C07D 295/12, 219/14, 223/26, 223/14, 221/18, 279/24, H05B 33/14, 33/22 (72) 発明者: 田上早苗 (TAGAMI, Sanae), 池田秀嗣 (IKEDA, Hidetsugu), 細川地潮 (HOSOKAWA, Chishio), 荒金巖士 (ARAKANE, Takashi); 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06658 (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館4階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2000年9月27日 (27.09.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, IN, JP, KR.

(26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) 優先権データ: 特願平11/279462 1999年9月30日 (30.09.1999) JP (添付公開書類:  
— 国際調査報告書)

(71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) Abstract: An organic electroluminescent element which has a high color purity, high luminescent efficiency, and long life and emits a red color; and a novel compound. The organic electroluminescent element comprises at least one pair of electrodes and an organic layer interposed therebetween, and is characterized in that the organic layer contains a compound comprising a fluoranthene-containing skeleton which has been substituted at least by an amine or alkenyl group.

(57) 要約:

色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子及び新規化合物を提供する。

少なくとも一対の電極間に有機層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機層に、含フルオランテン骨格に少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

WO 01/23497 A1

## 明細書

## 有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は壁掛けテレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子及び新規化合物に関するものである。

背景技術

有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子は、固体発光型の安価な大面积フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

最近では、有機EL素子ディスプレイの実用化が開始されているものの、フルカラー表示素子は開発途中である。特に、色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機EL素子用発光材料が求められている。

これらを解決しようとするものとして、例えば特開平8-311442号公報には、ナフタセン又はペンタセン誘導体を発光層に添加した赤色発光素子が開示されている。この発光素子は、赤色純度は優れているものの、発光効率が0.7lm/Wと低く、平均寿命も150hr未満と不十分であった。平均寿命は、実用化するためには、最低数千hr必要である。また、特開平3-162481号公報には、ジシアノメチレン（DCM）系化合物を発光層に添加した素子も開示

されているが赤色の純度が不十分であった。さらに、特開平10-340782号公報や特開平11-40360号公報などには、フルオランテン系化合物を含有する有機EL素子が開示されている。しかしながら、同公報に開示された化合物を用いた素子が黄色～赤色系に発光せず、発光効率も4cd/A以下と不十分であった。

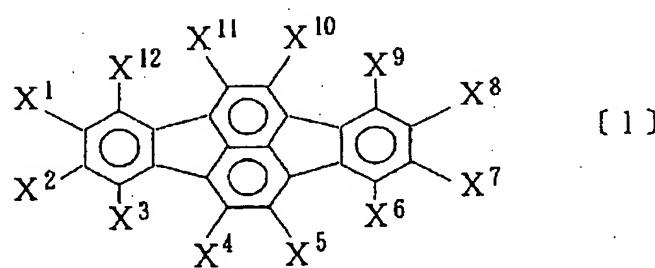
### 発明の開示

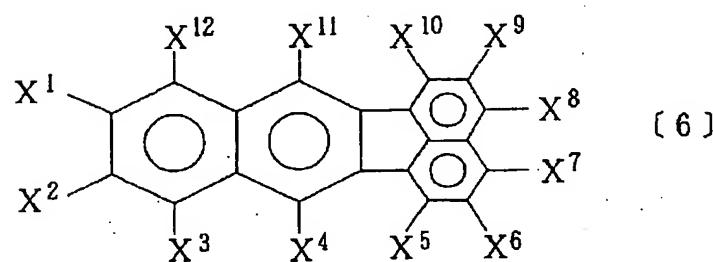
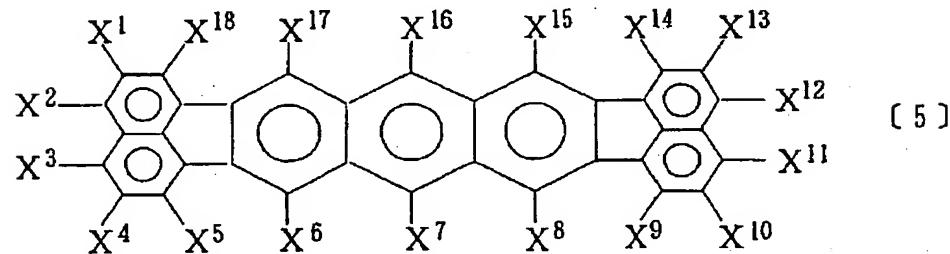
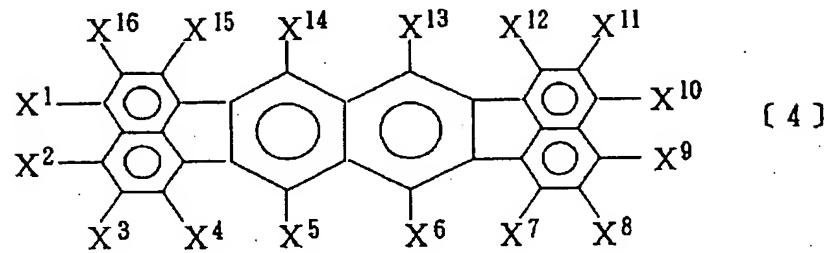
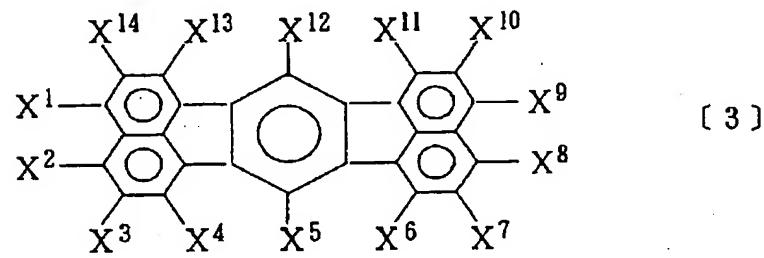
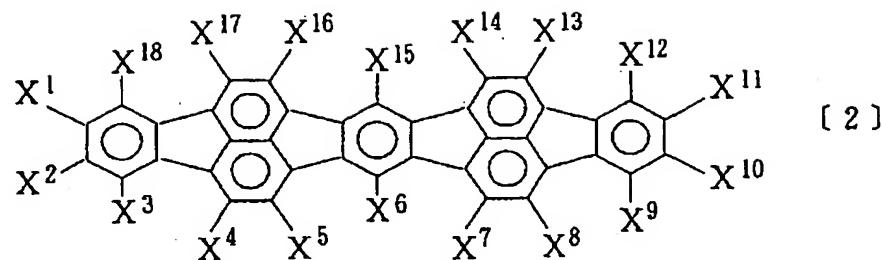
本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子及び新規化合物を提供することを目的とするものである。

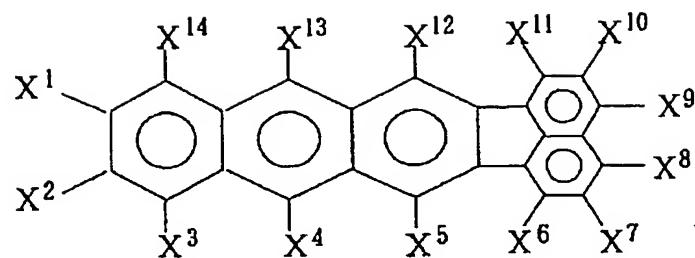
本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子）を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、含フルオランテン骨格に少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を発光材料として利用することによりその目的を達成し得ることを見出した。

すなわち、本発明の有機EL素子は、少なくとも一対の電極間に有機層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機層に、含フルオランテン骨格に少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を含有する。

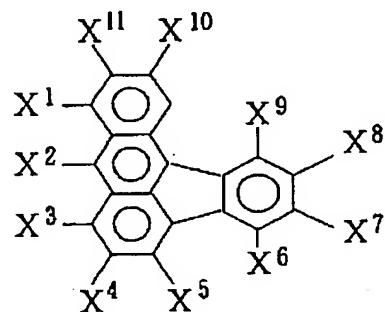
前記化合物は、下記一般式〔1〕～〔18〕のいずれかで示される化合物であることが好ましい。



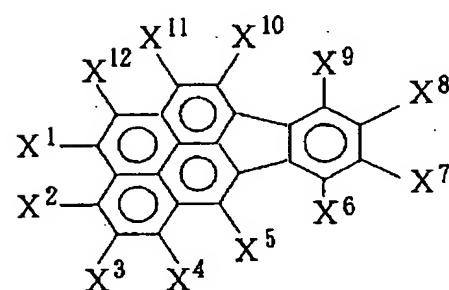




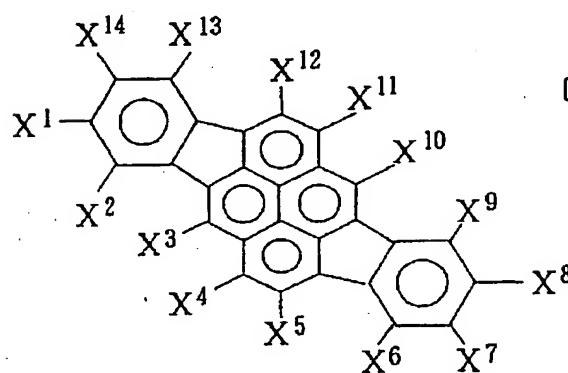
[ 7 ]



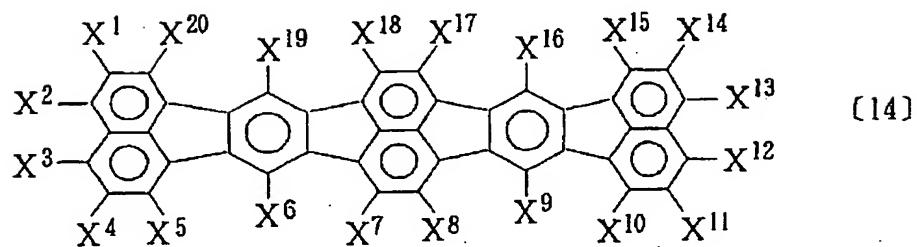
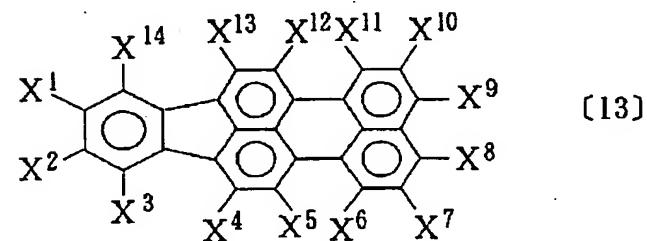
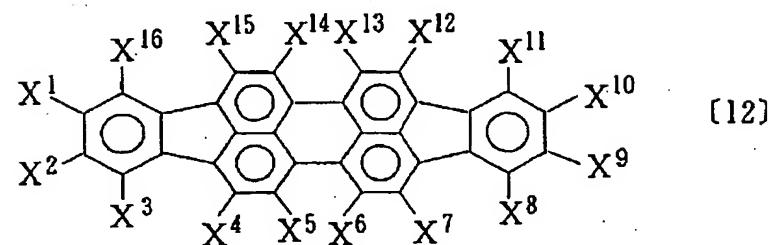
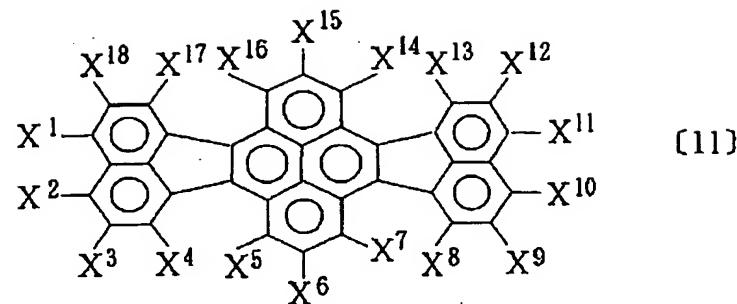
[ 8 ]

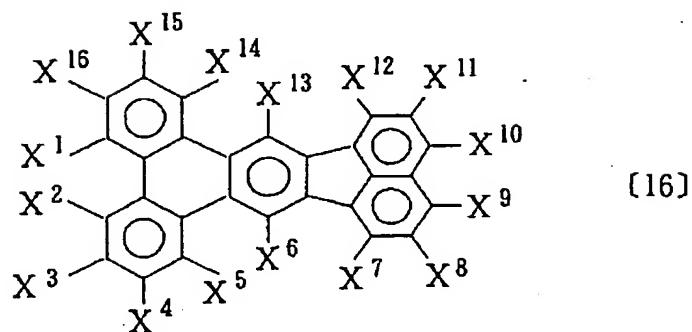
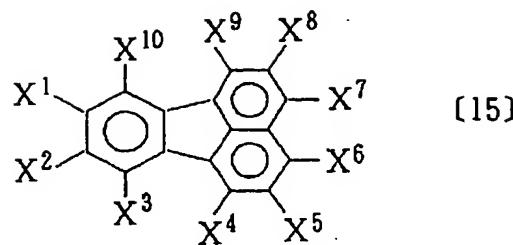


[ 9 ]

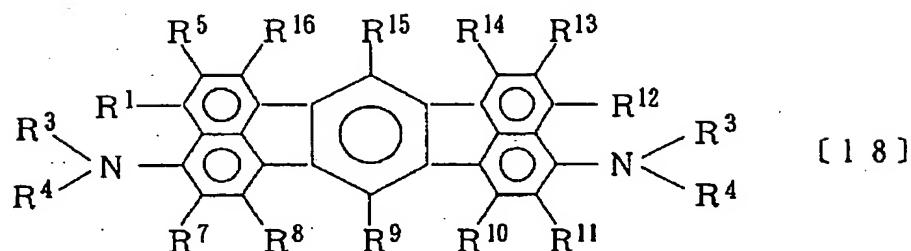
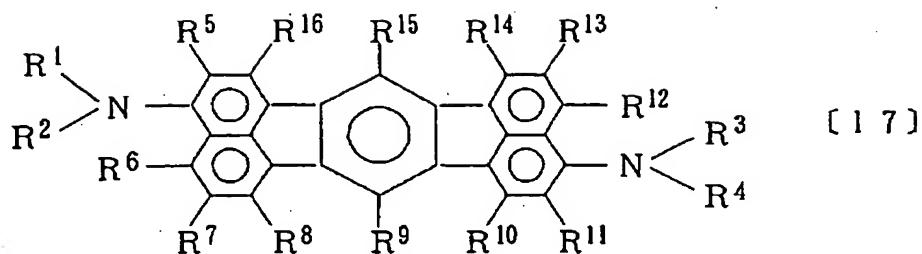


[ 10 ]





[一般式〔1〕～〔16〕式中、 $X^1 \sim X^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $X^1 \sim X^{20}$ は結合して環状構造を形成してもよい。隣接する置換基がアリール基の時は、置換基は同一であってもよい。ただし、各式中の置換基 $X^1 \sim X^i$  ( $i = 12 \sim 20$ ) の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。]



[一般式 [17] ～ [18] 式中、R<sup>1</sup> ～ R<sup>4</sup> は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリール基であり、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> 及び／又は R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup> は、炭素一炭素結合又は -O-、-S- を介して結合してもよい。R<sup>5</sup> ～ R<sup>16</sup> は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ～ 30 のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 7 ～ 30 のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数 8 ～ 30 のアルケニル基であり、隣接する置換基及び R<sup>5</sup> ～ R<sup>16</sup> は結合して環状構造を形成してもよい。ただし、各式中の置換基 R<sup>5</sup> ～ R<sup>16</sup> の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。]

また、本発明の新規化合物は、上記一般式〔1〕～〔18〕のいずれかで表される化合物である。

#### 図面の簡単な説明

図1 本発明の新規化合物の一例の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す図である。  
図2 本発明の新規化合物の別の例の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す図である。  
図3 本発明の新規化合物の別の例の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の有機EL素子は、少なくとも一対の電極間に有機層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機層に、含フルオランテン骨格に少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を含有する。

この化合物は、新規化合物であり、上記一般式〔1〕～〔18〕のいずれかで示される化合物である。

一般式〔1〕～〔16〕式中、 $X^1 \sim X^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $X^1 \sim X^{20}$ は結合して環状構造を形成していてもよい。隣接する置換基がアリール基の時は、置換基は同一であってもよい。ただし、各式中の置換基 $X^1 \sim X^i$  ( $i = 1 \sim 20$ ) の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。ここで、隣接する置換基がアリール基であり、同一である場合には、隣接する結合手が2価の芳香環基に結

合することを意味する。

一般式〔17〕～〔18〕式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基であり、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>及び/又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は、炭素-炭素結合又は-O-、-S-を介して結合してもよい。R<sup>5</sup>～R<sup>10</sup>は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及びR<sup>5</sup>～R<sup>10</sup>は結合して環状構造を形成してもよい。ただし、各式中の置換基R<sup>5</sup>～R<sup>10</sup>の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。

ここで、上記一般式〔1〕～〔18〕の化合物において好ましい化合物を以下に示す。

含フルオランテン骨格が、少なくとも5つ以上の縮合環よりなることが好ましく、さらに好ましくは6つ以上の縮合環よりなることである。このような化合物を用いることにより、より長波長の黄色～赤色系の発光が可能である。

含フルオランテン骨格が、アミノ基で置換されていることが好ましい。このような化合物を用いることにより、より長寿命の発光材料が得られる。

このアミノ基は、置換もしくは無置換のアリールアミノ基であることが好ましく、さらに好ましくはジアリールアミノ基である。このような化合物を用いることにより、前記化合物を発光層中に2重量%以上の高い濃度で添加しても、濃度消光しにくく、高い効率の素子を得ることができる。

前記化合物は、線対称、回転対称などの対称性を有していることが好ましい。

このような化合物を用いることにより、素子の耐久性が向上するとともに、蛍光量子効率が高くなる。

前記化合物は、10個以上の六員環又は五員環構造を有することが好ましい。このようにすることで、ガラス転移温度が100°C以上となり、この化合物よりなる層又は添加された層の熱安定性が高まる。

前記化合物は、炭素原子数4以上のアリール基、環状アルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基等が含まれることが好ましい。これらの基は、立耐障害性があるため、濃度消光を防ぐ作用がある。

一般式〔17〕又は〔18〕においては、R<sup>15</sup>及びR<sup>9</sup>が置換基を有する基であることが好ましい。このようにすることで、化合物の酸化、還元に対する安定性が高まり、素子が長寿命となる。

含フルオランテン骨格が、アミノ基で2置換されている化合物、アルケニル基が2置換されている化合物及びアミノ基とアルケニル基とで置換されている化合物は異性体が存在する。

一例として、含フルオランテン骨格が、7, 14-ジフェニルアセナフト〔1, 2-k〕フルオランテンの場合について説明する。

アセナフト〔1, 2-k〕フルオランテンのジプロモ体は、3, 10-ジプロモ-7, 14-ジフェニルアセナフト〔1, 2-k〕フルオランテン（A体）と3, 11-ジプロモ-7, 14-ジフェニルアセナフト〔1, 2-k〕フルオランテン（B体）の2種の異性体が存在する。

これら、A体、B体の中間体より得られる最終生成物としては、A体由来のアミノ置換体とB体由来のアミノ置換体が存在する。また、この最終生成物を得る際、（1）ジプロモ体が溶存する反応液の可溶部よりジプロモ体を得るか、（2）前記反応液の可溶部より得た生成物を再度溶媒に溶解した後、再結晶後、析出物よりジプロモ体を得るか、（3）（2）の再結晶後の溶媒中よりジプロモ体を得ることにより、A体、B体の異性体比が異なる。これらの処理方法、処理時に

用いる溶媒種を選択することにより、A体：B体=10：90～90：10の各種の異性体比（モル比）を持つ目的物を得ることができる。

また、異性対比の誤差の範囲が、①A体：B体=x±10：y±10（x+y=100）であることが好ましく、特に好ましくは②A体：B体=x±5：y±5（x+y=100）である。このような①の場合、異性体比がほぼ一定、②の場合、異性体比が一定と言うこととする。

本発明の前記化合物が異性体を有するときは、複数の異性体を有機層に含有させることができる。好ましくは、異性体をほぼ一定又は一定とし、素子を製造することができる。このようにすることで、素子から放出される発光スペクトルを一定とすることができます。すなわち、発光色を一定とすることができます、さらに異性体比を変えることにより、発光色を変えることができる。また、当然、異性体を排除する場合には、単一の化合物のみを有機層に含有させることも可能である。

また、このような異性体においては、一方の異性体が他方より長波長を発光することができる。このため、好ましくは長波長を発光しうる異性体と該異性体より短波長を発光しうる異性体とのモル比が、90：10～60：40であり、さらに好ましくは99：1～70：30とすることにより、より長波長の発光、例えば赤色発光が可能となる。

なお、異性体比は<sup>1</sup>H-NMRを用い異性体ごとにNMRピークのケミカルシフトが異なることを利用し、各々の異性体に帰属するピークシグナルの面積比で算出することができる。

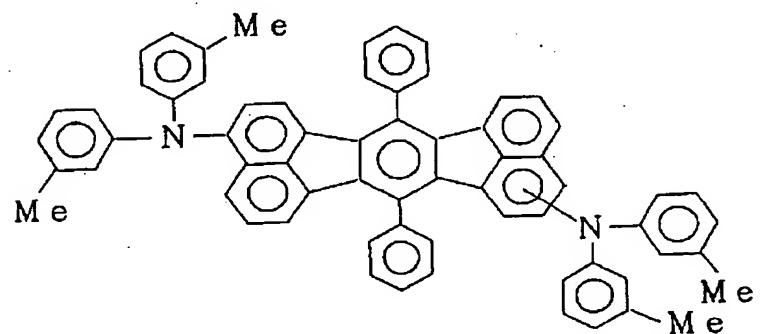
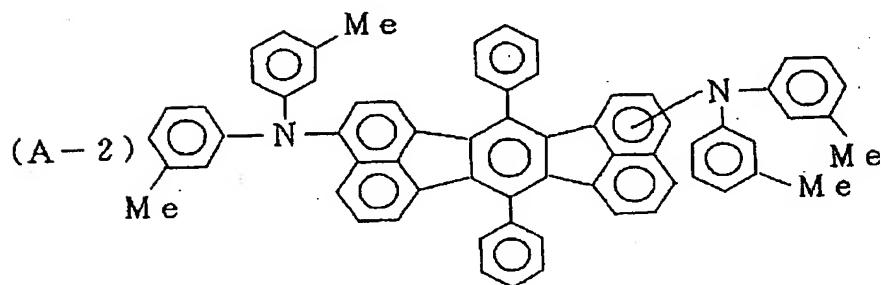
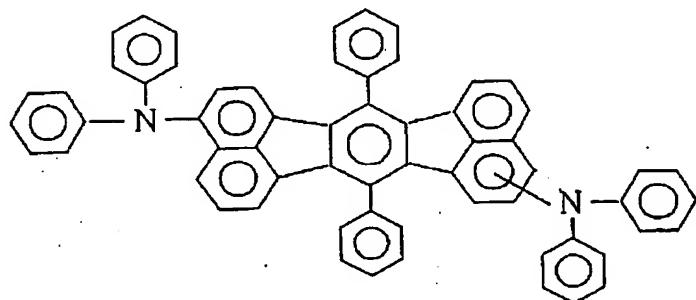
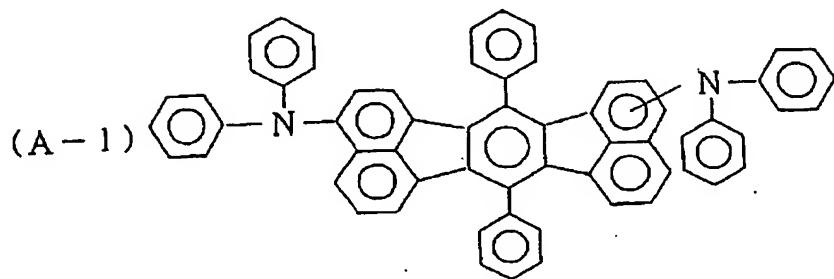
前記有機層が、正孔輸送層及び／又は発光層であることが好ましい。

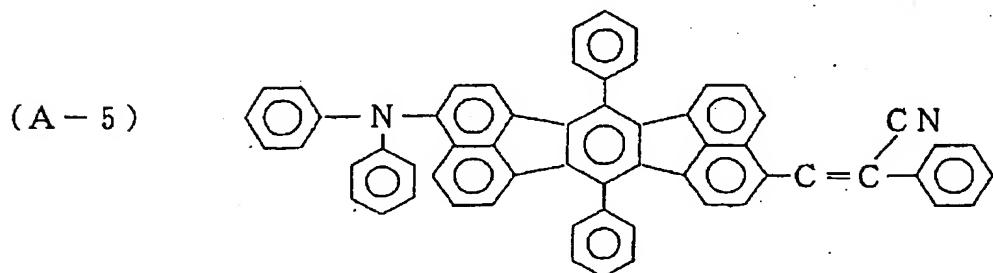
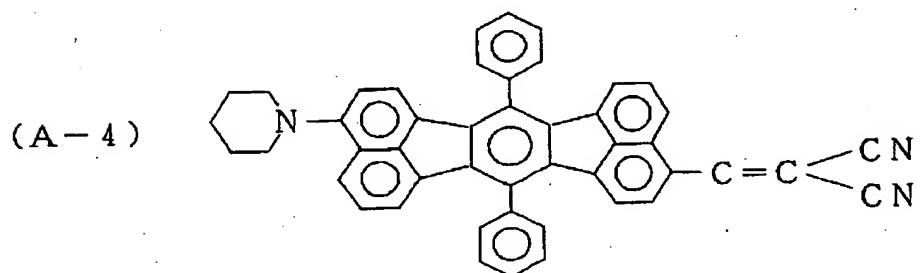
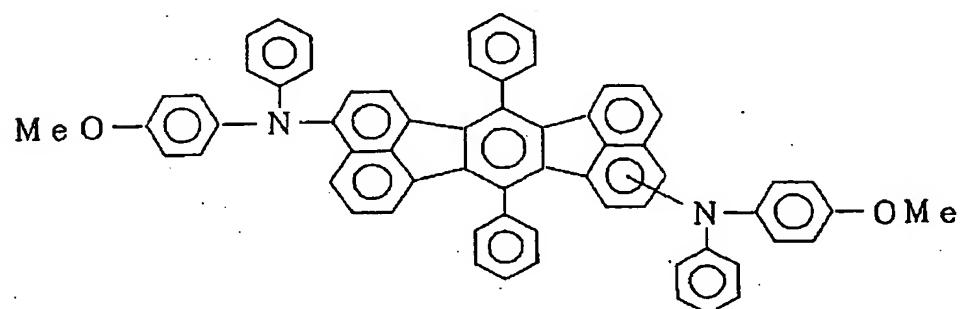
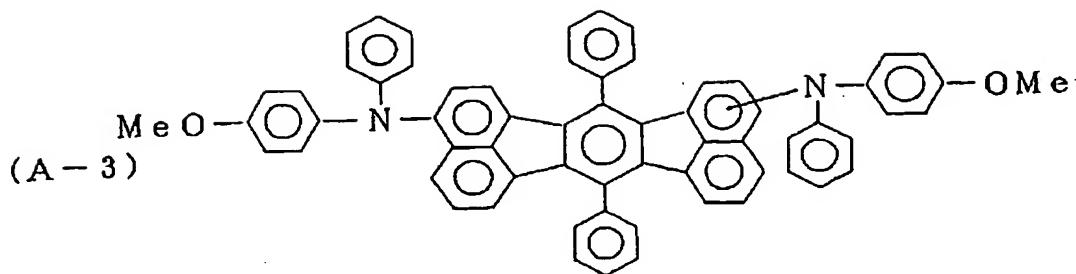
前記有機層と電極との間に無機化合物層を設けていても良い。

本発明の有機EL素子は、赤色系の発光をするものである。

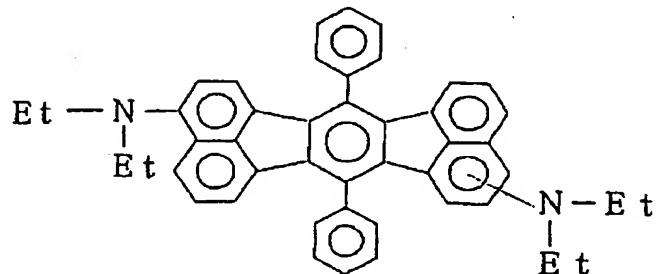
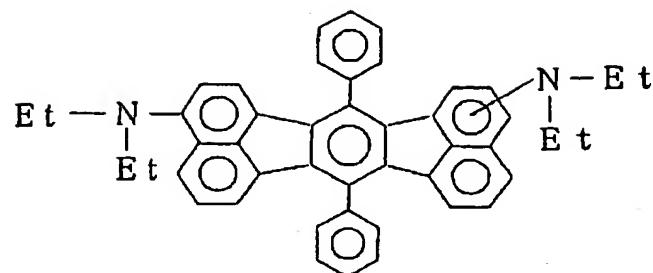
以下に、本発明の一般式〔1〕～〔18〕の化合物の代表例（A-1）～（A-18）及び（B-1）～（B-17）を例示するが、本発明はこの代表例に限

定されるものではない。※Meはメチル基、Etはエチル基を示す。

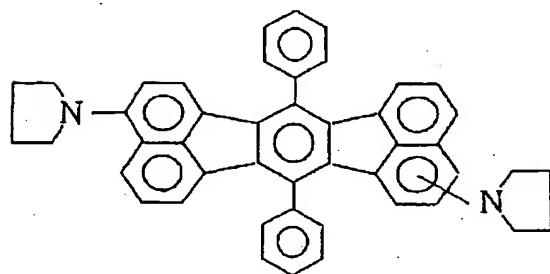
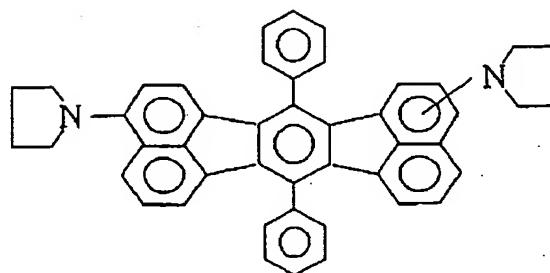




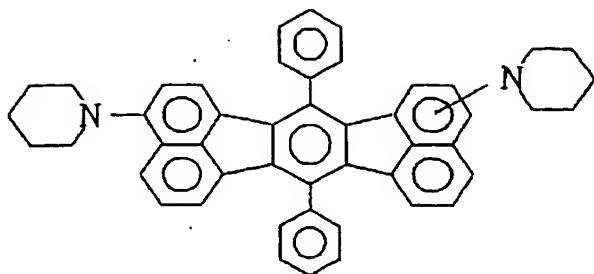
(A-6)



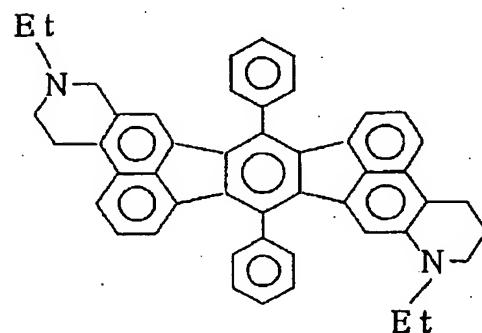
(A-7)



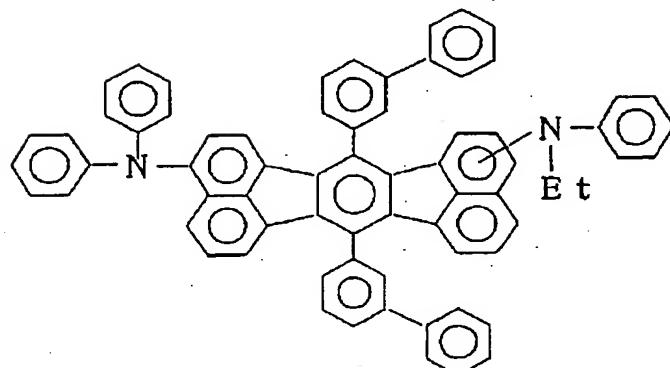
(A - 8 )

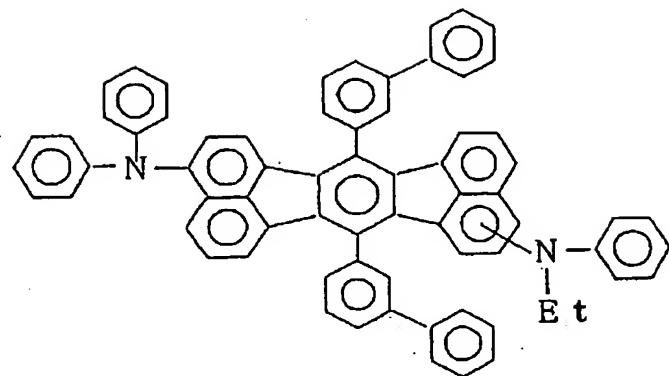


(A - 9 )

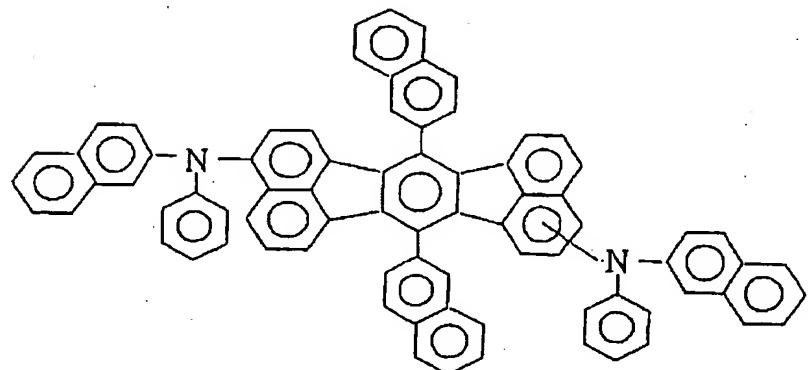
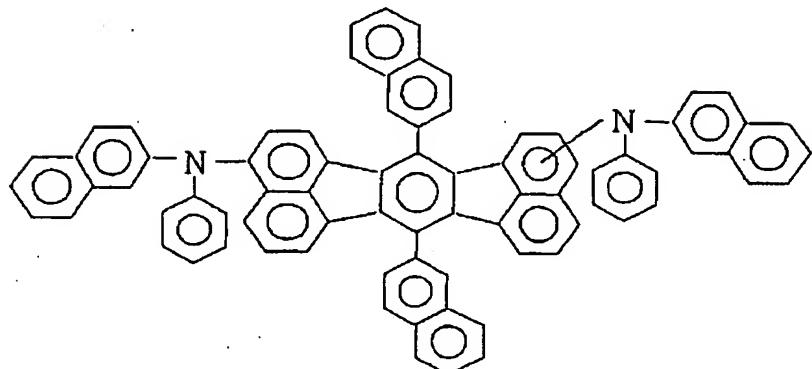


(A - 10 )

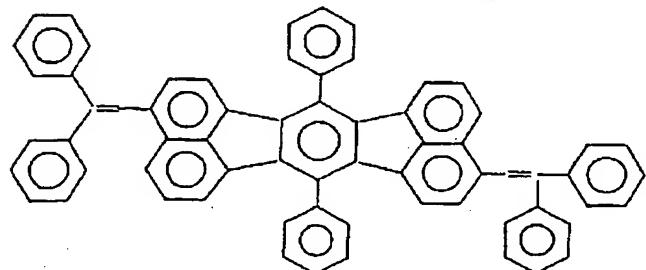




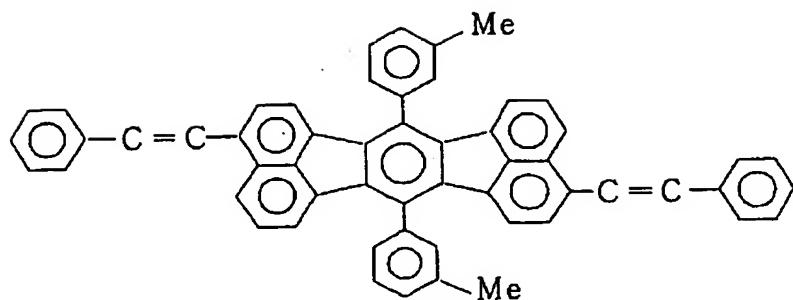
(A-11)



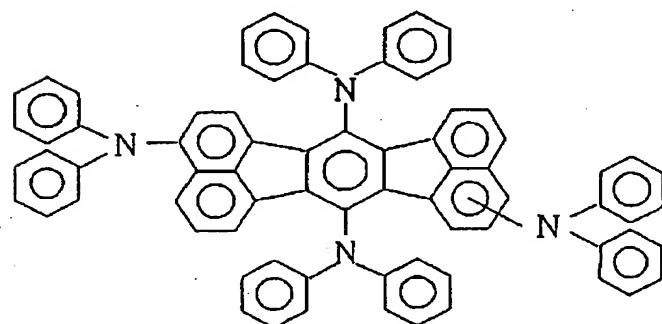
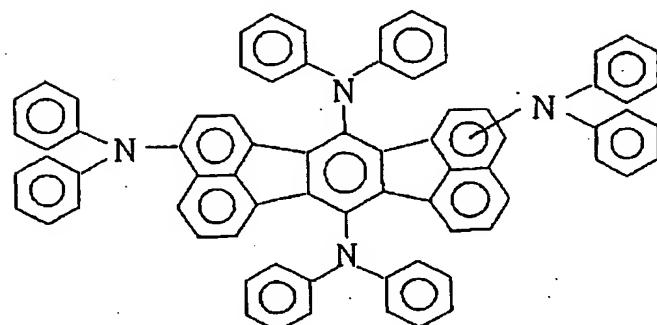
(A-12)



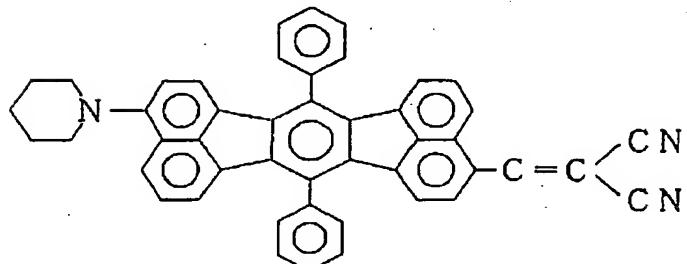
(A-13)



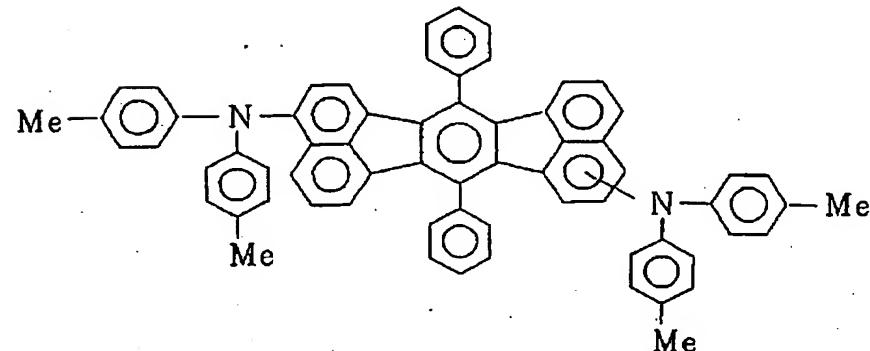
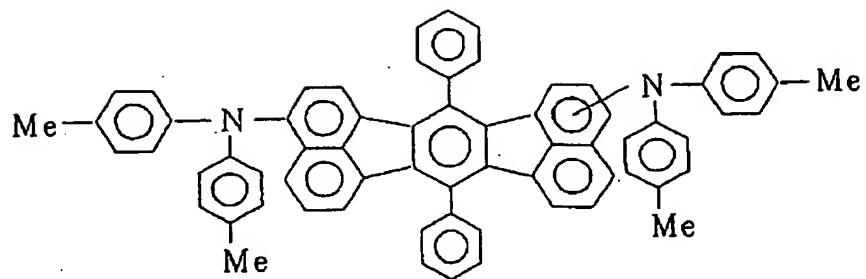
(A-14)



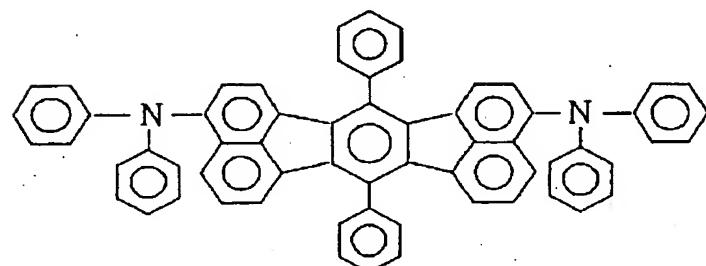
(A-15)



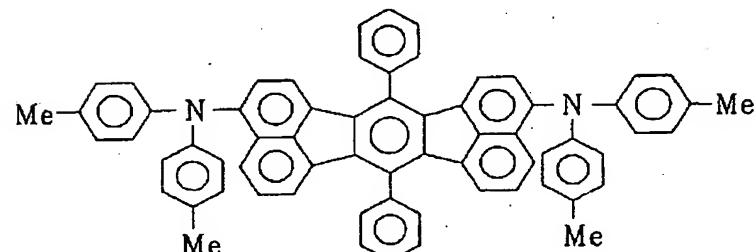
(A-16)



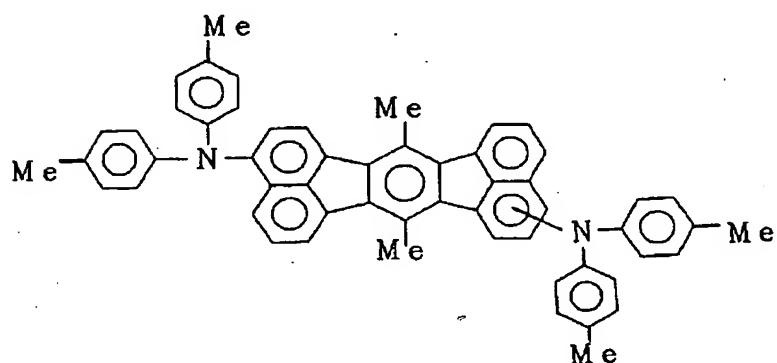
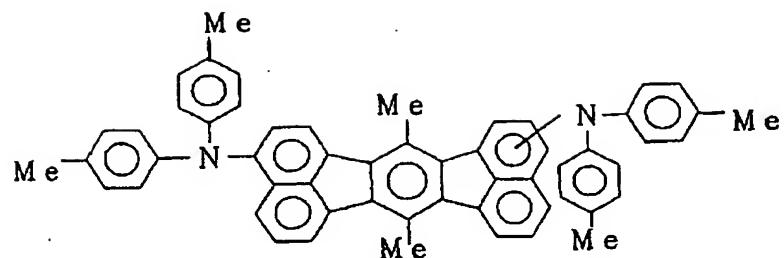
(A-17)



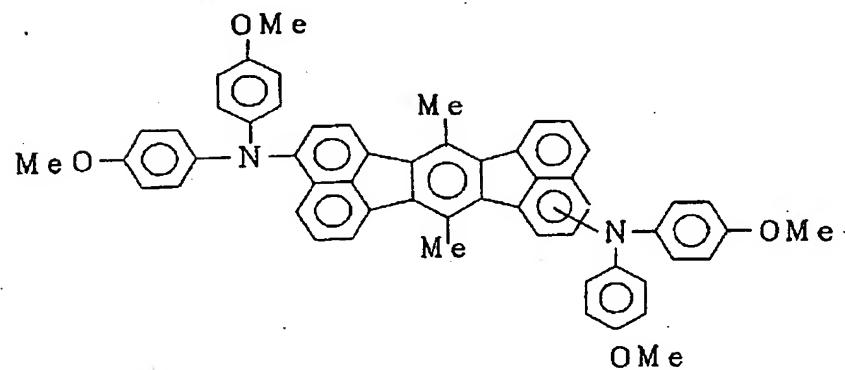
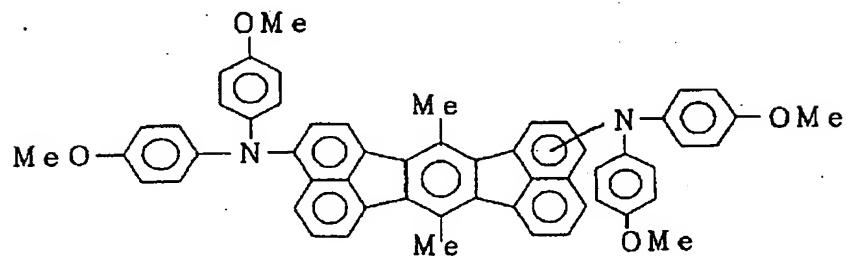
(A-18)

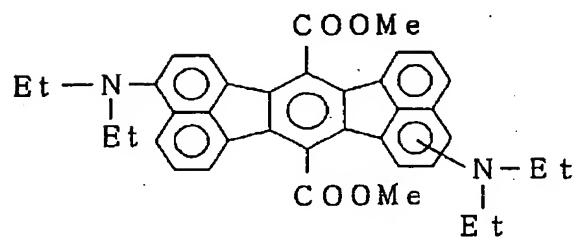
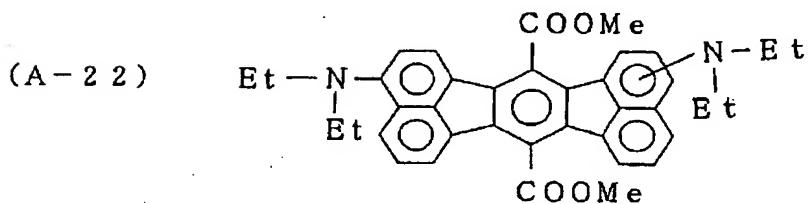
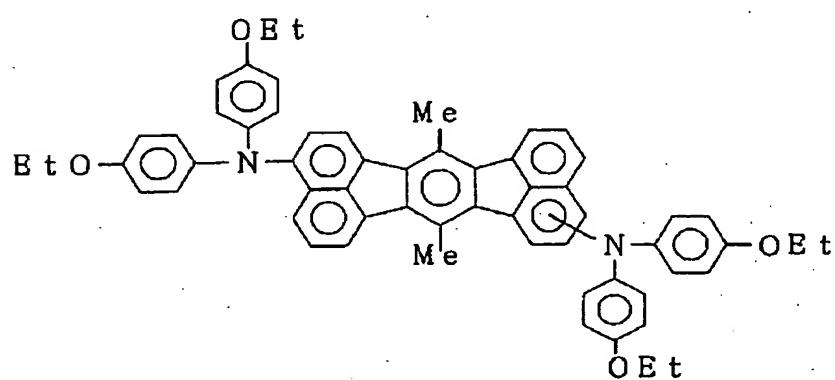
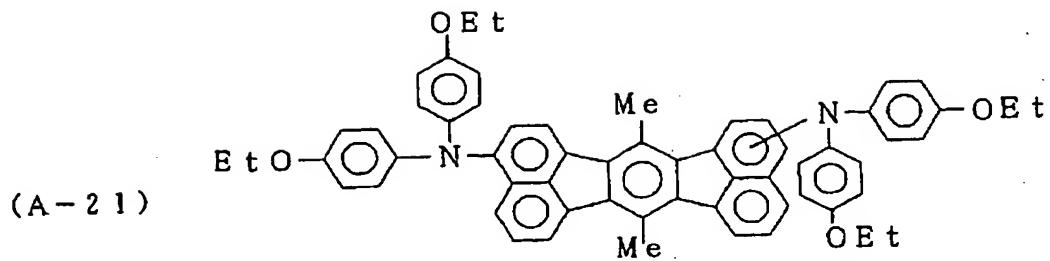


(A-19)

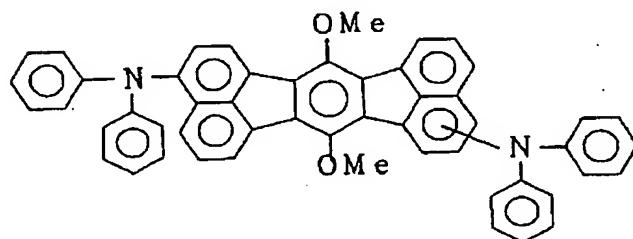
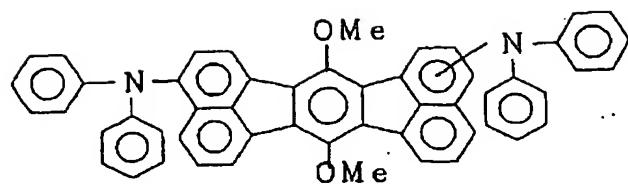


(A-20)

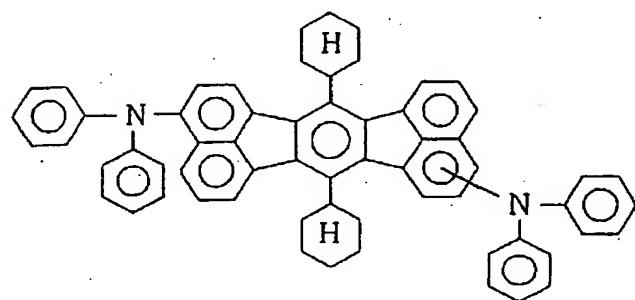
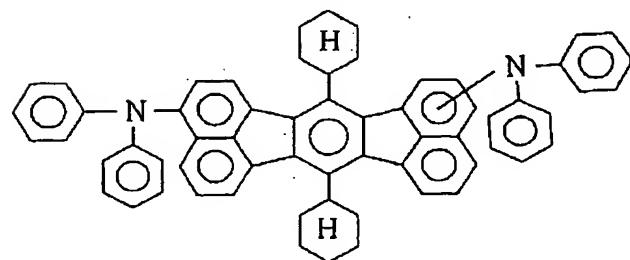


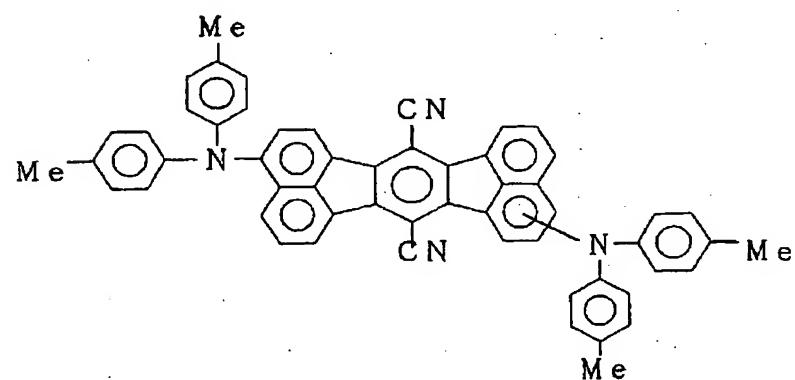
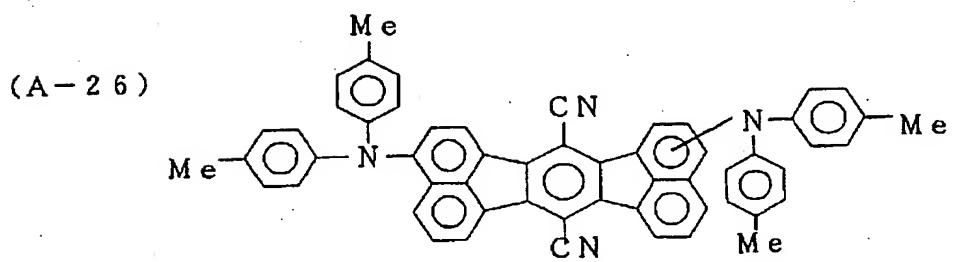
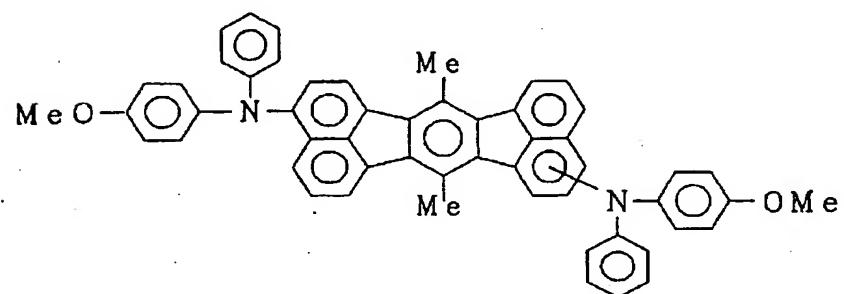
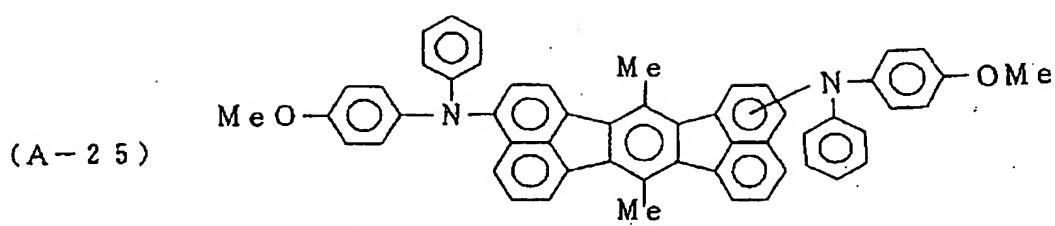


(A-23)

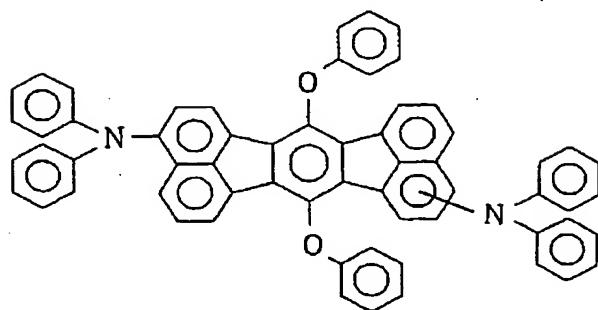
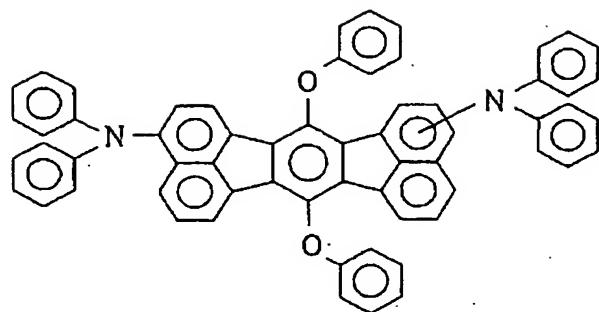


(A-24)

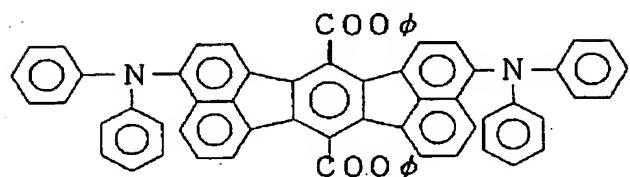




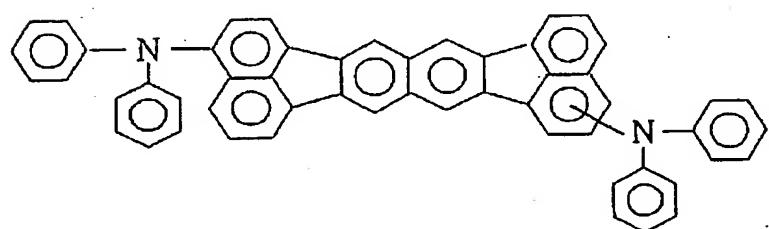
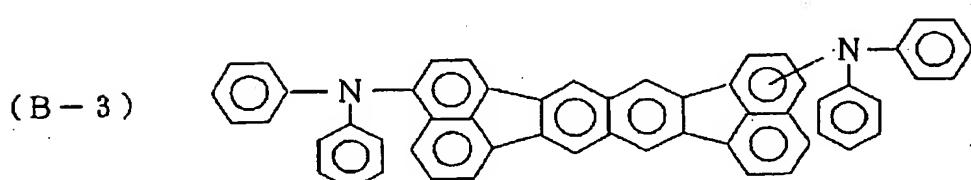
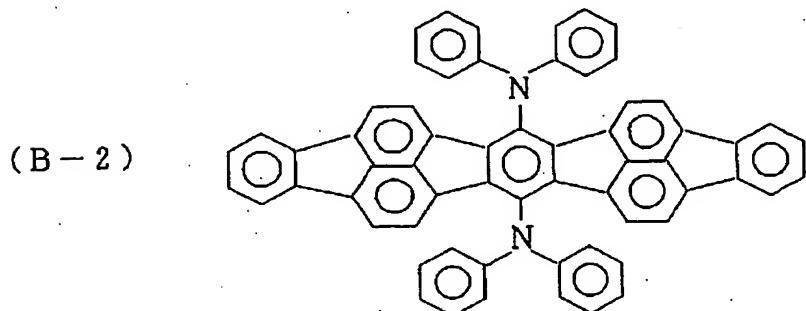
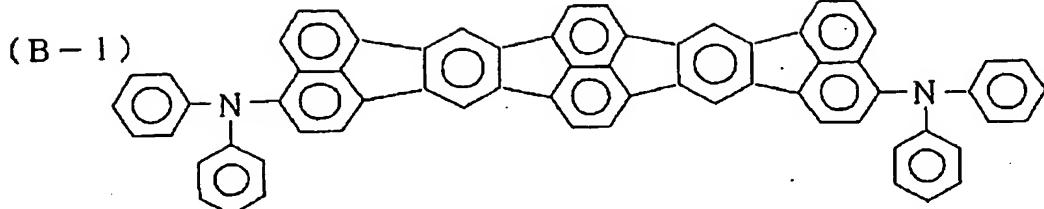
(A-27)

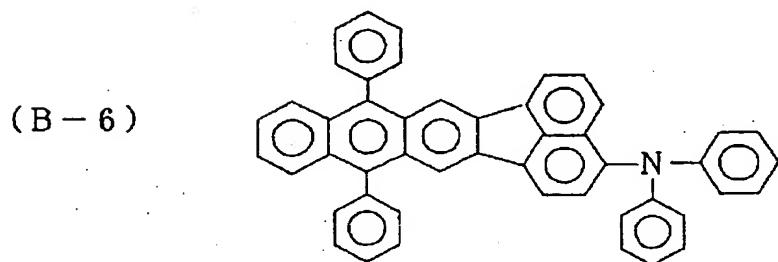
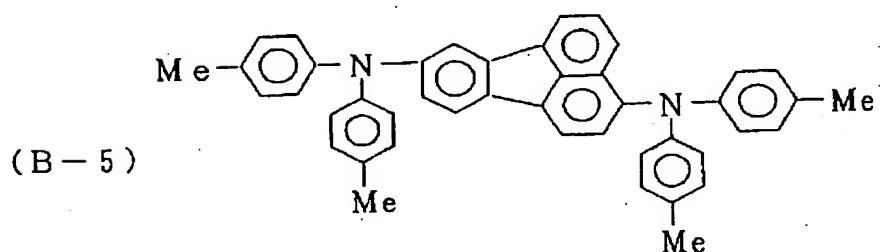
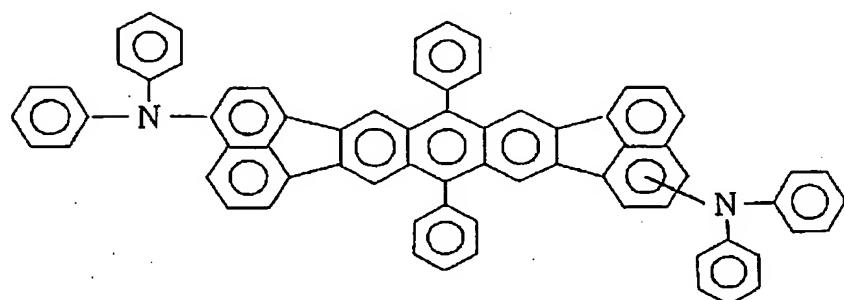
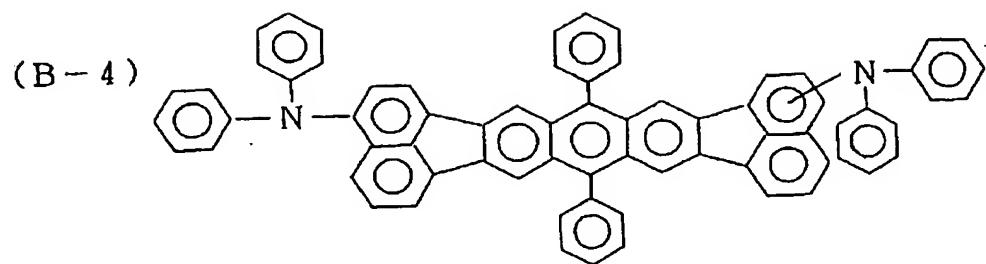


(A-28)

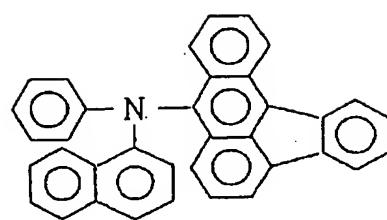


(φはフェニル基)

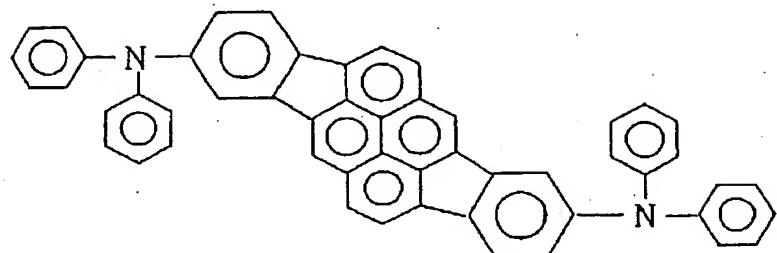




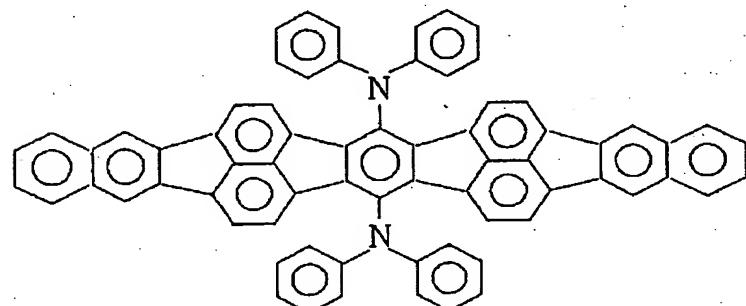
(B-7)



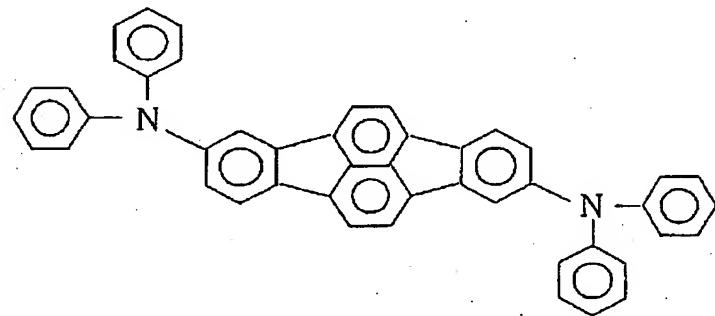
(B-8)



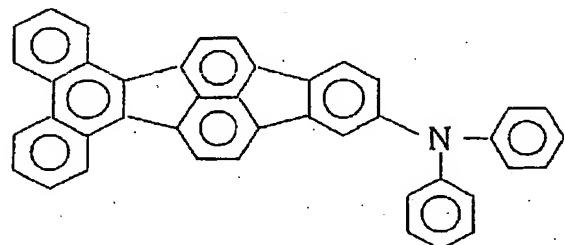
(B-9)



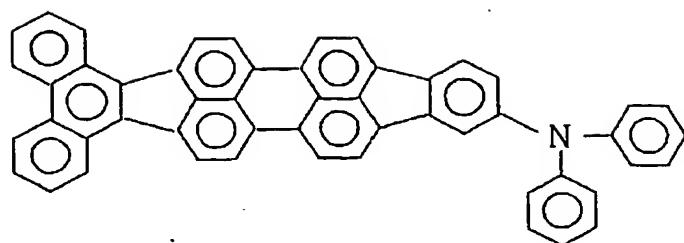
(B-10)



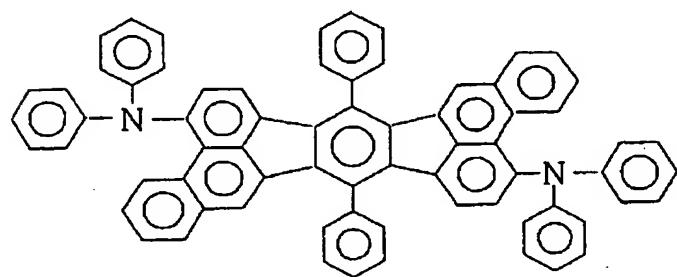
(B-II)



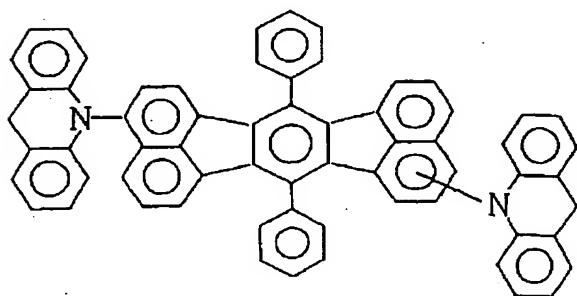
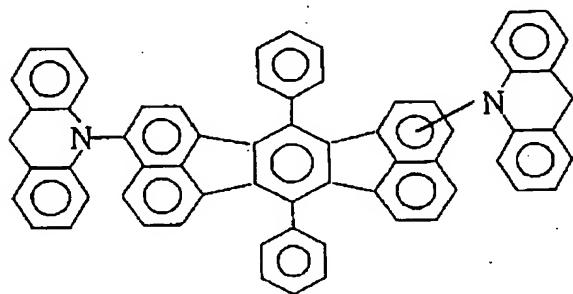
(B-12)



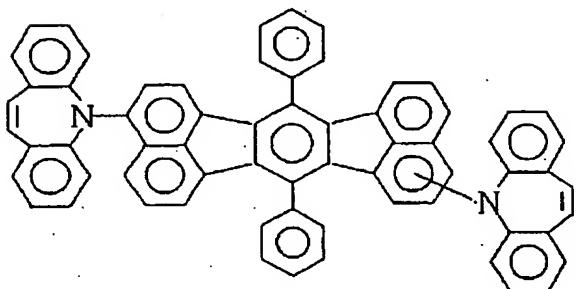
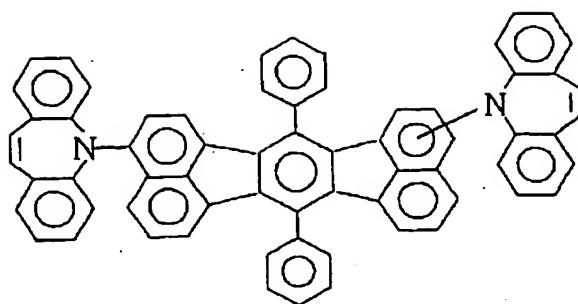
(B-13)



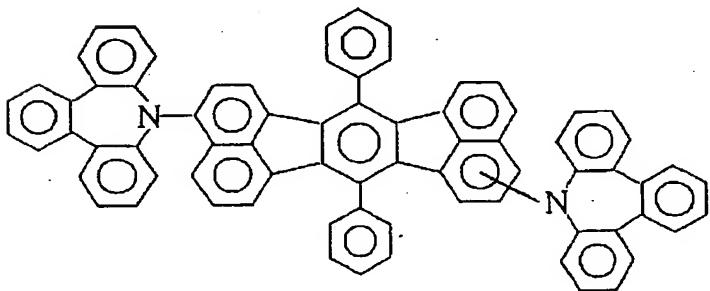
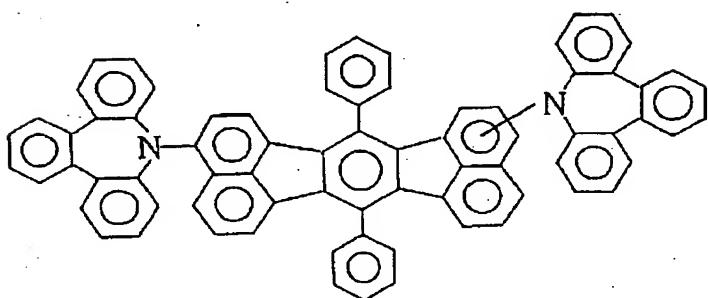
(B-14)



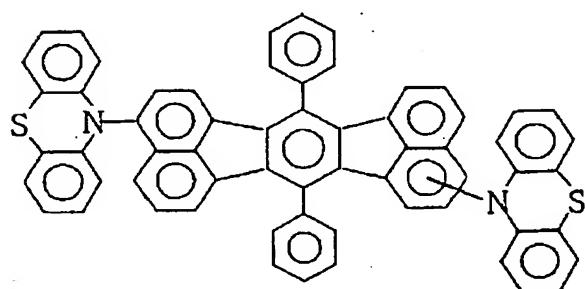
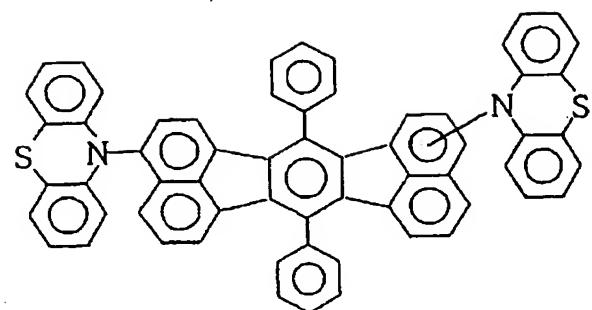
(B-15)



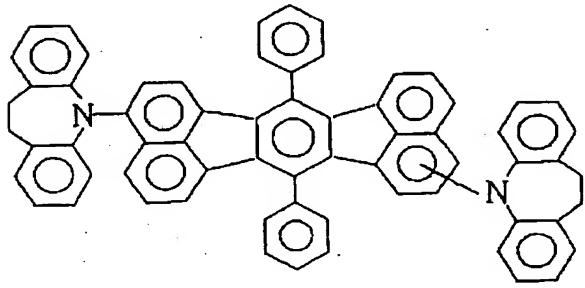
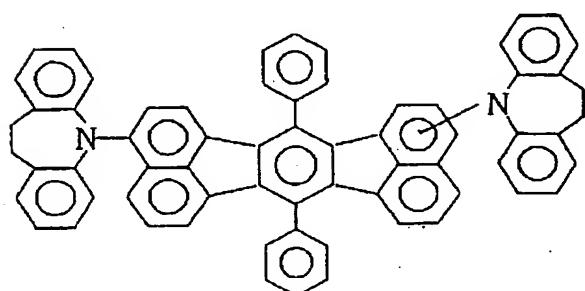
(B-16)



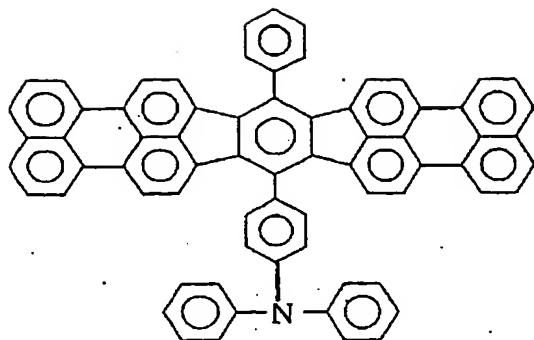
(B-17)



(B-18)



(B-19)



本発明の有機EL素子に使用する化合物は、含フルオランテン骨格にアミン基又はアルケニル基が置換されているため、蛍光収率が高く、赤色系又は黄色系の発光をする。このため、この化合物を用いた有機EL素子は、赤色系～黄色系に発光し、高発光効率で長寿命である。

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機層を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。しかしながら、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機EL素子は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)の多層構成で積層したものがある。

発光層には、必要に応じて、本発明の一般式〔1〕～〔18〕の化合物に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。この化合物の好ましい使用法としては、発光層、電子注入層、正孔輸送層又は正孔注入層のいずれかの層に、濃度1～70重量%で添加する。さらに好ましくは、濃度1～20重量%であり、特に本発明の化合物をドーピング材料として用いることが好ましい。

有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、他のドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせて使用することができる。また、他のドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や白色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

一般式〔1〕～〔18〕の化合物と共に有機層に使用できる発光材料またはホスト材料としては、アントラゼン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラゼン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ベリレン、フタロベリレン、ナフタロベリレン、ベリノン、フタロベリノン、ナフタロベリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラゼン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニ

ン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。

芳香族三級アミン誘導体の具体例は、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'- (4-メチルフェニル)-1, 1'-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'- (メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。

フタロシアニン (Pc) 誘導体の具体例は、H<sub>2</sub>Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl<sub>2</sub>SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等

のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電荷注入性を向上させることもできる。

本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。

金属錯体化合物の具体例は、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-

ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-チアジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-トリアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の有機EL素子においては、有機層中に、一般式[1]～[18]の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タンクステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NEESA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが適

しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空中度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に、カルコゲナイト層、ハロゲン化金属層又は金属酸化物層（以下、これらを表面層ということがある）を配置するのが好ましい。具体的には、発光媒体層側の陽極表面にケイ素やアルミニウムなどの金属のカルコゲナイト（酸化物を含む）層を、また、発光媒体層側の陰極表面にハロゲン化金属層又は金属酸化物層を配置するのがよい。これにより、駆動の安定化を図ることができる。

前記カルコゲナイトとしては、例えば $\text{SiO}_x$  ( $1 \leq X \leq 2$ )、 $\text{AlO}_x$  ( $1 \leq X \leq 1.5$ )、 $\text{SiON}$ 、 $\text{SiAlON}$ などが好ましく挙げられ、ハロゲン化金属としては、例えば $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、フッ化希土類金属などが好ましく挙げられ、前記金属酸化物としては、例えば $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ などが好ましく挙げられる。

さらに、本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に電子伝達化合物と還元性ドーパントの混合領域又は正孔伝達化合物と酸化性ドーパントの混合領域を配置するのも好ましい。このようにすることにより、電子伝達化合物が還元され、アニオンとなり混合領域が、より発光媒体に電子を注入、伝達しやすくなる。また、正孔伝達化合物は酸化され、カチオンとなり混合領域がより発光媒体に正孔を注入、伝達しやすくなる。好ましい酸化性ドーパントとしては、各種ルイス酸やアクセプター化合物が挙

げられる。好ましい還元性ドーバントとしては、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、希土類金属及びこれらの化合物が挙げられる。

有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルファン、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンドルコート、ディッピング、フローコート等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5nmから10μmの範囲が適しているが、10nmから0.2μmの範囲がさらに好ましい。

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

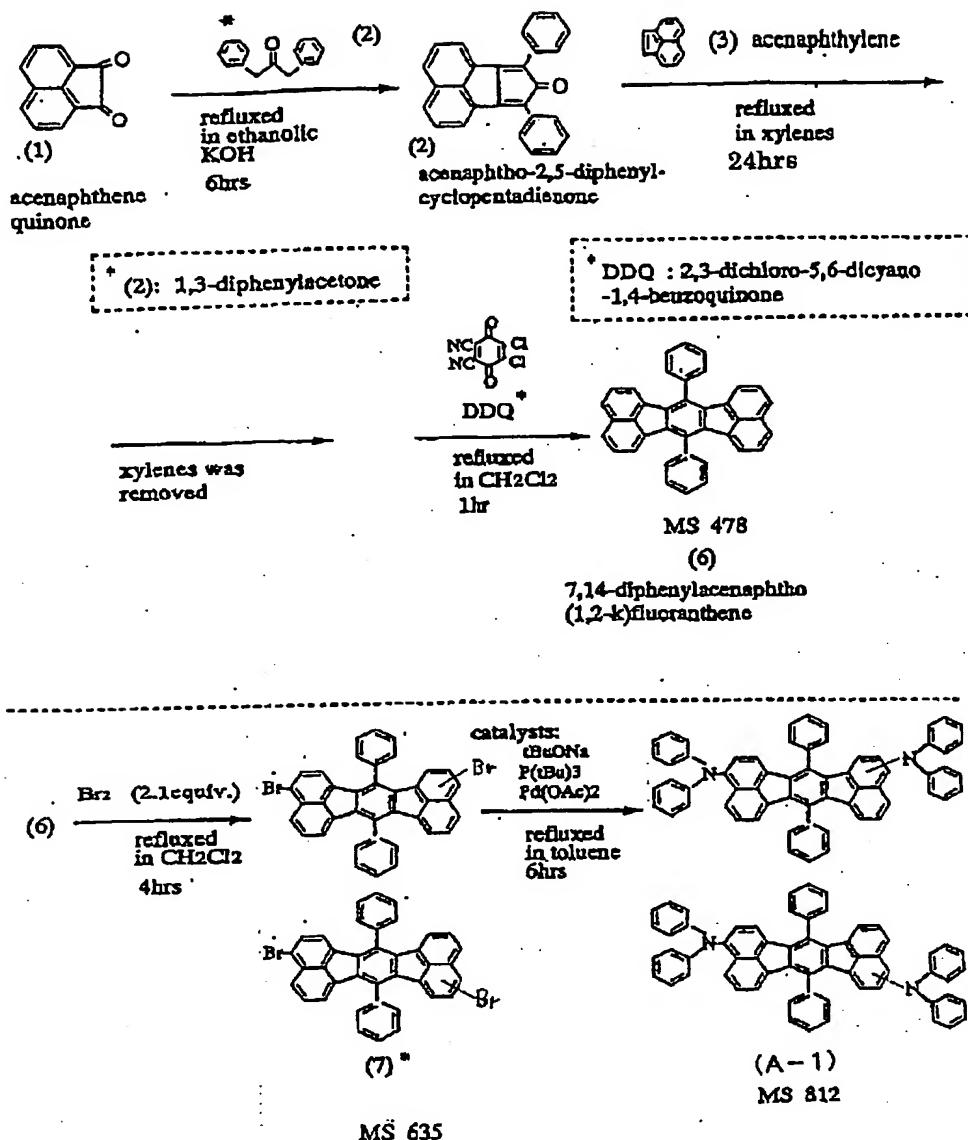
以上のように、有機EL素子の有機層に本発明の化合物を用いることにより、色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機EL素子を得ることができる。

本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

以下、本発明を合成例及び実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

#### 合成例1（化合物A-1）

以下に示す反応経路によって、3,10-ビス(ジフェニルアミノ)-7,14-ジフェニルアセナフトフルオランテンを合成した。



\* (1)  $\longrightarrow$  (7)

cf. Jeff D. Debad, Allen J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.* vol.120 2476 (1998).

(A) 3, 10-及び 3, 11-ジプロモ-7, 14-ジフェニルアセナフト-  
[1, 2-k]フルオランテンの合成

J. B. Allen の方法により、アセトナフテンキノン (1) を出発原料とし、7, 14-ジフェニルアセナフト- [1, 2-k]フルオランテン (6) を

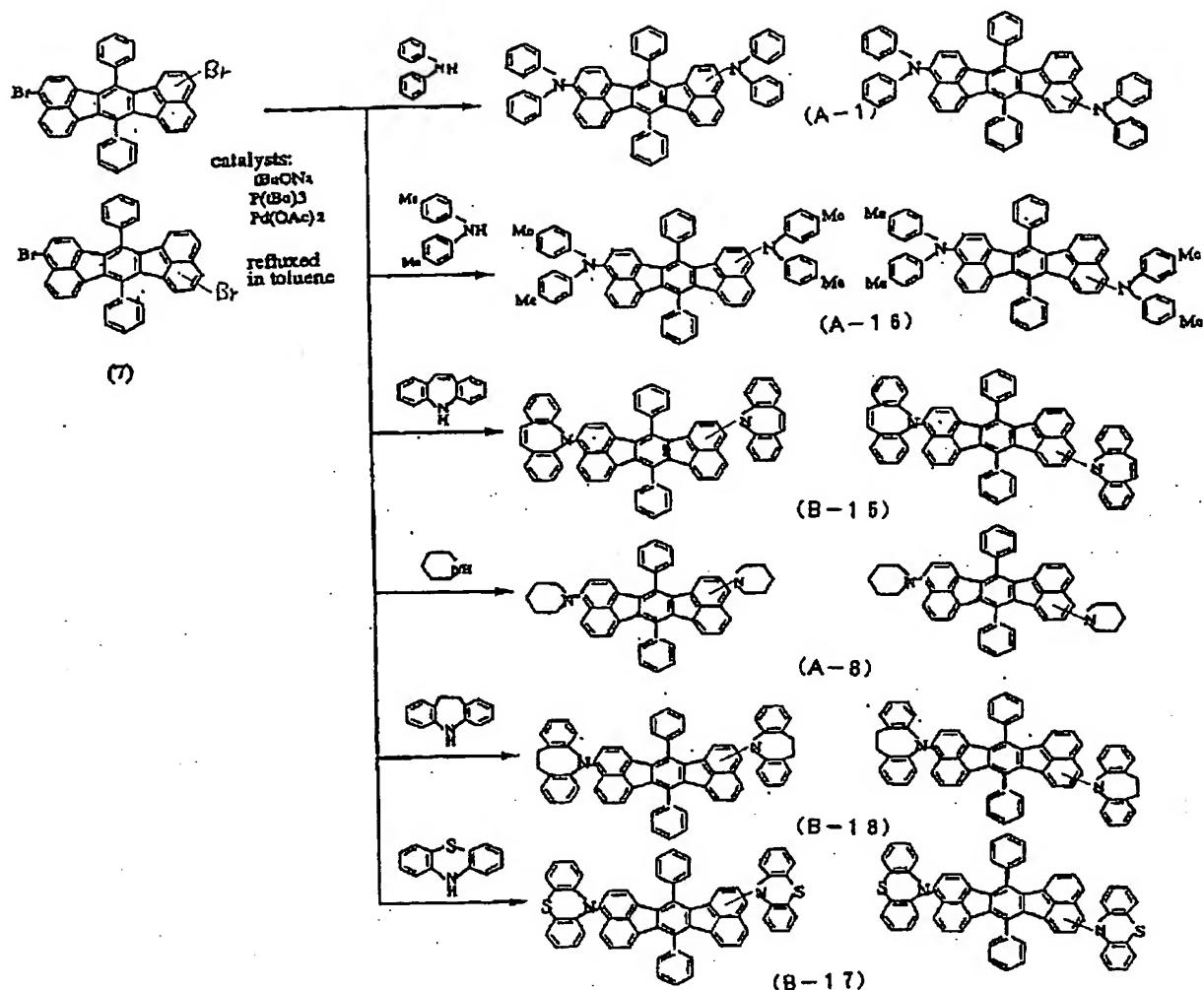
経て、3, 10-及び3, 11-ジプロモ-7, 14-ジフェニルアセナフート-[1, 2-k]フルオランテン(7)を合成した。3, 10-及び3, 11-ジプロモ-7, 14-ジフェニルアセナフート-[1, 2-k]フルオランテン(7)の化学構造は、FD-MS(フィールドディソーションマススペクトル)及び<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにより同定した。<sup>1</sup>H-NMRスペクトルのケミカルシフトはA11enの測定値と一致した。(J. D. Debad, A. J. Bard J. Chem. Soc. vo 1. 120 2476(1998)参照)

(B) 3, 10-及び3, 11-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフートフルオランテン(化合物A-1)の合成

3, 10-及び3, 11-ジプロモ-7, 14-ジフェニルアセナフート-[1, 2-k]フルオランテン(7) 3. 56グラム(5. 6mmol)、ジフェニルアミン 1. 89グラム(11. 2mmol)、酢酸バラジウム 0. 06グラム(0. 3mmol)、トリーターシャリーブチルホスフィン 0. 22グラム(1. 1mmol)、ソジウムターシャリーブトキサイド 1. 51グラム(14. 0mmol)をトルエン 150ミリリットルに室温で溶かし、6時間還流加熱して反応させた。反応液をろ過し、ろ液を濃縮して赤橙色の粉末状固体4. 8グラムを得た。トルエンに溶解した後、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより分別し、主成分4. 1グラムを得た。FD-MS(812)及び化合物(7)の構造より、3, 10-及び3, 11-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフートフルオランテン(化合物A-1)であることを確認した。また、反応液中の析出物もろ別したが、アセトン及び水で洗浄後、乾燥し0. 6グラムの粉末状固体を得た。FD-MS(812)及び<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにより、ろ液からの分別物と同じ構造であると確認した。

同様に、3, 10-及び3, 11-ジアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフート-[1, 2-k]フルオランテン類である、化合物A-16(合成例2)、化合物B-15(合成例3)、化合物A-8(合成例4)、化合物B-18(合成

例 5) 及び化合物 B-17 (合成例 6) の反応経路を以下に示す。



### 合成例 2 (化合物 A-16)

合成例 1 (B)において、ジフェニルアミンの代わりに、p, p'-ジトリルアミン 2.31 グラム (11.7 mmol) を用いた以外は同様にして反応させた。反応後、反応溶液をろ過し、ろ液を水で洗浄した後、濃縮し、赤色の粉末状固体を得た。この固体を、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより分別し、高純度の主成分 2.9 グラムを得た。FD-MS (868) より、化合物 A-16 であると確認した。

## 合成例 3 (化合物 B-15)

合成例 1 (B) において、ジフェニルアミンの代わりに、イミノスチルベン 2.27 グラム (11.7 mmol) を用いた以外は同様にして反応させた。反応後、反応溶液中に析出した生成物をろ過により分け、アセトン及び水による洗浄を繰り返した後、乾燥し、3.4 グラムの赤橙色の粉末状固体を得た。この固体のテトラヒドロフラン溶液を、シリカゲルを充填した薄層クロマトグラフィーにより分取し、高純度の主成分 2.3 グラムを得た。FD-MS (862) より、化合物 B-15 であると確認した。

## 合成例 4 (化合物 A-8)

合成例 1 (B) において、ジフェニルアミンの代わりに、ピペリジン 1.0 グラム (11.7 mmol) を用いた以外は同様にして反応させた。反応溶液をろ過し、ろ液を水で洗浄した後、濃縮し、赤色の粉末状固体を得た。この固体のトルエン溶液を、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにより分取し、高純度の主成分 2.1 グラムを得た。FD-MS (644) より、化合物 A-8 であると確認した。

## 合成例 5 (化合物 B-18)

合成例 1 (B) において、ジフェニルアミンの代わりに、カルバゾール 1.96 グラム (11.7 mmol) を用いた以外は同様にして反応させた。反応後、反応溶液中に析出した生成物をろ過により分け、アセトン及び水による洗浄を繰り返した後、乾燥し、3.8 グラムの赤橙色の粉末状固体を得た。この固体のテトラヒドロフラン溶液を、シリカゲルを充填した薄層クロマトグラフィーにより分取し、高純度の主成分 2.0 グラムを得た。FD-MS (808) より、化合物 B-18 であると確認した。

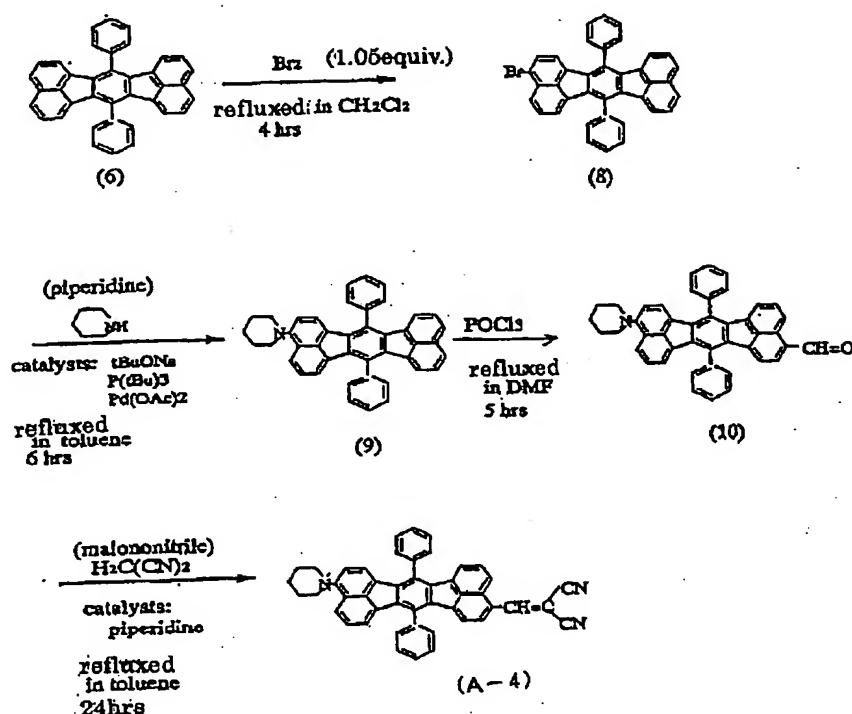
## 合成例 6 (化合物 B-17)

合成例 1 (B) において、ジフェニルアミンの代わりに、フェノチアジン 2.33 グラム (11.7 mmol) を用いた以外は同様にして反応させた。反応

液を、ろ過し、ろ液を濃縮、乾燥し、4.2グラムの橙色の粉末状固体を得た。この固体のトルエン溶液を、シリカゲルを充填した薄層クロマトグラフィーにより分取し、高純度の主成分2.6グラムを得た。FD-M S (872)より、化合物B-17であると確認した。

#### 合成例7 (化合物A-4)

以下に示す反応経路によって、化合物A-4を合成した。



化合物(8)を合成する際の反応液の薄層クロマトグラフィーにより、化合物(6)のスポットが消失するまで反応させた。反応液を0.1N-NaOH水溶液で洗浄、濃縮後、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにより分取して化合物(8)を得た。

合成例1(B)において、(7)の代わりに(8)を3.12グラム(5.6 mmol)、ジフェニルアミンの代わりに、ピペリジン0.51グラム(1.1 mmol)を用いた以外は同様にして反応させ、得られた固体のトルエン溶

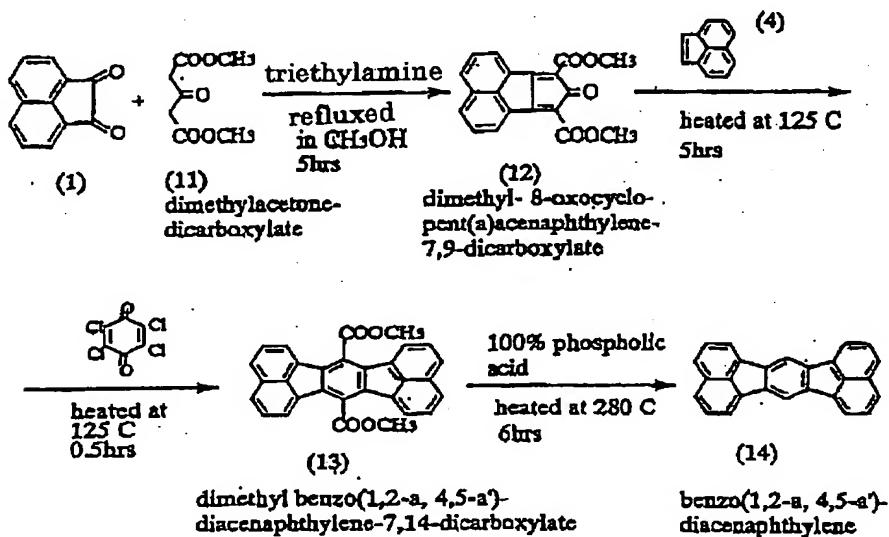
液を、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにより分取し、高純度の化合物(9)を2.2グラム得た。

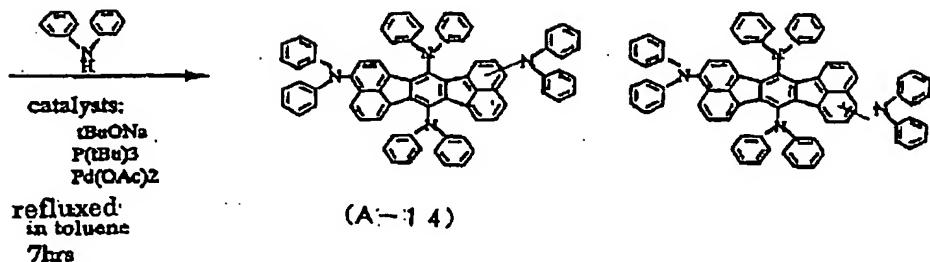
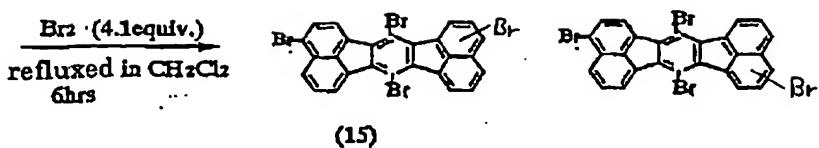
化合物(9) 5.61グラム(10.0mmol)を、ジメチルホルムアミド 30ミリリットルに溶かし、オキシ塩化リン 1.68グラム(11.0mmol)を加えて、加熱還流した。ろ液を、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにより分別し、高純度の主成分4.0グラムを得た。FD-M S(589)より、化合物(10)であると確認した。

次に、化合物(10) 4.7グラム(8.0mmol)を、マロノニトニル 0.7グラム(10.6mmol)と反応させた。反応溶液中に析出した生成物のテトラヒドロフラン溶液を、シリカゲルを充填した薄層クロマトグラフィーにより分取して、高純度で赤橙色の結晶3.6グラムを得た。FD-M S(637)より、化合物A-4であることを確認した。

#### 合成例8 (化合物A-14)

以下に示す反応経路によって、化合物A-14を合成した。(S. H. Tucker J. C hem. Soc. 1462(1958)参照)

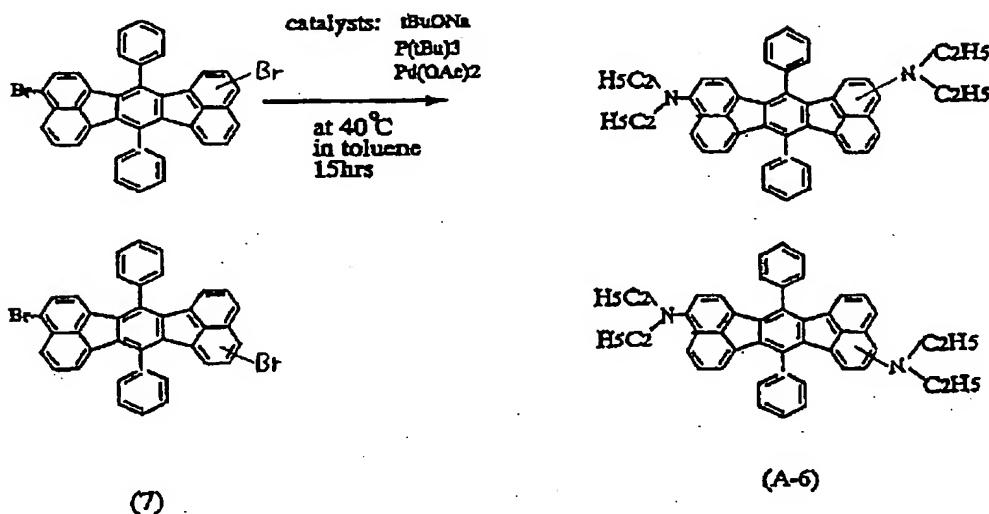




\* (1)  $\rightarrow$  (14) cf. S. H. Tucker J. Chem. Soc.: 1462 (1958)

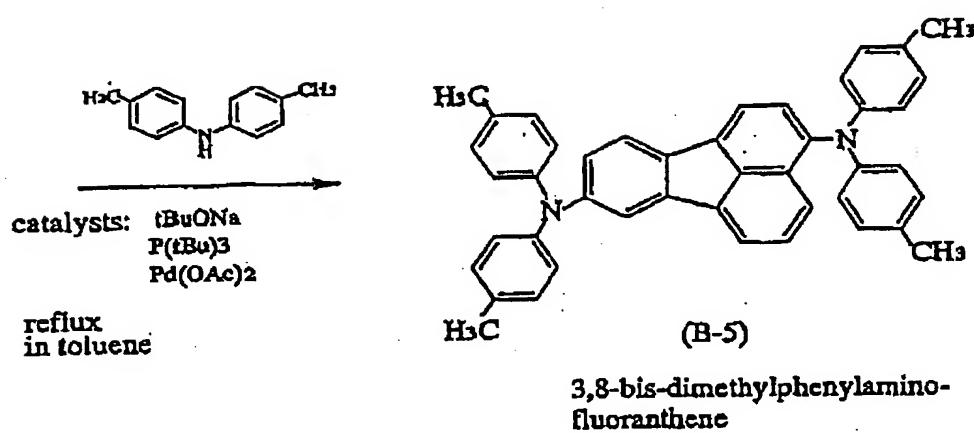
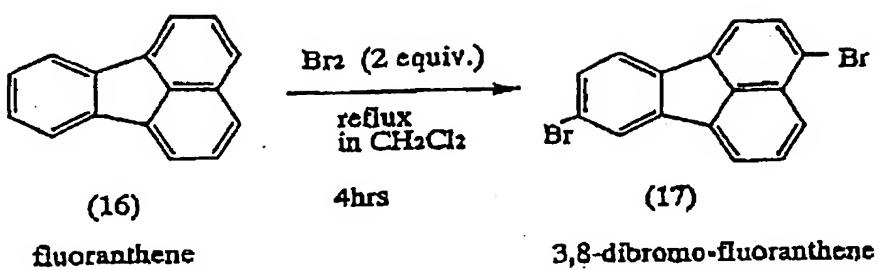
### 合成例 9 (化合物 A-6)

以下に示す反応経路によって、化合物 A-6 を合成した。



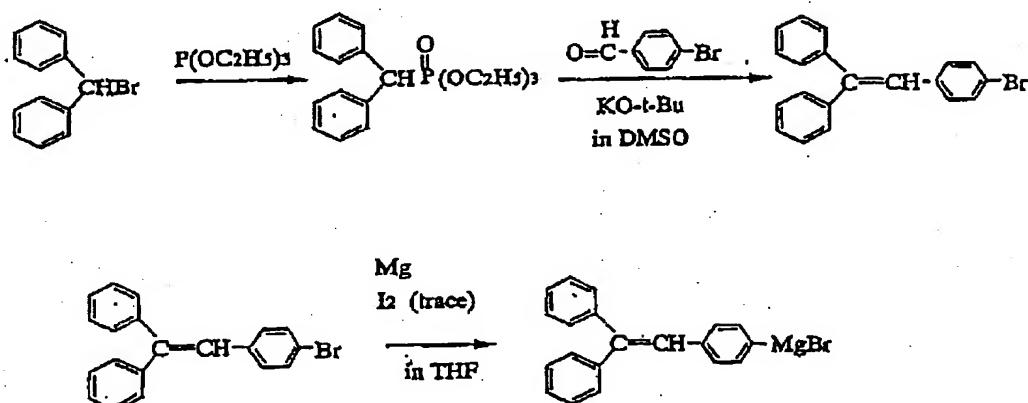
### 合成例 10 (化合物 B-5)

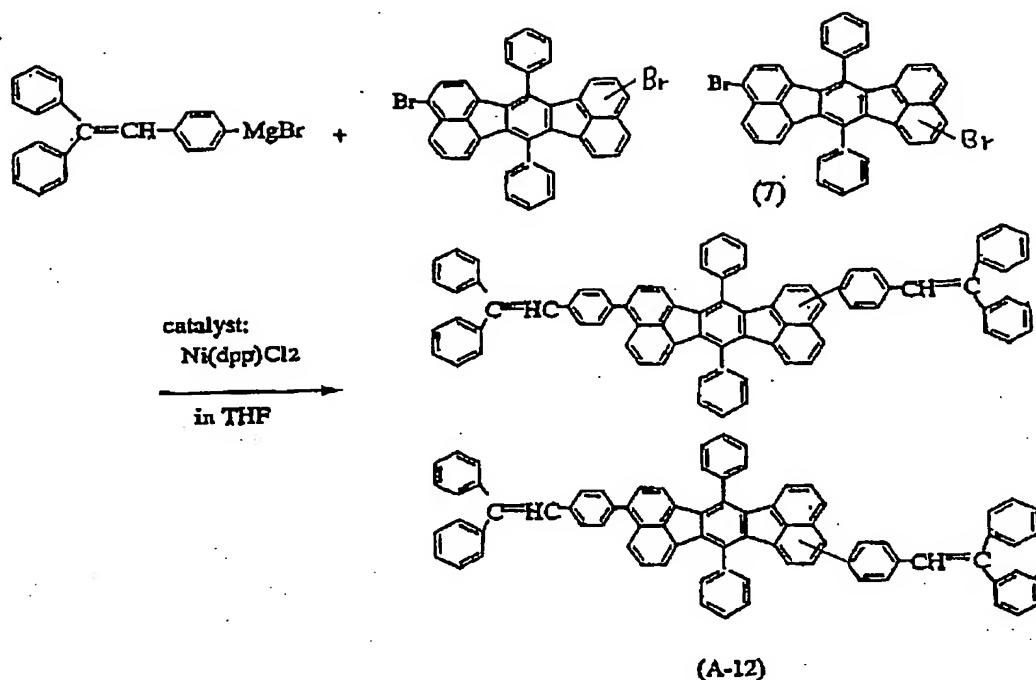
以下に示す反応経路によって、化合物 B-5 を合成した。 (Beil. 5(3) 2278 参照)



## 合成例 1 1 (化合物 A-1 2)

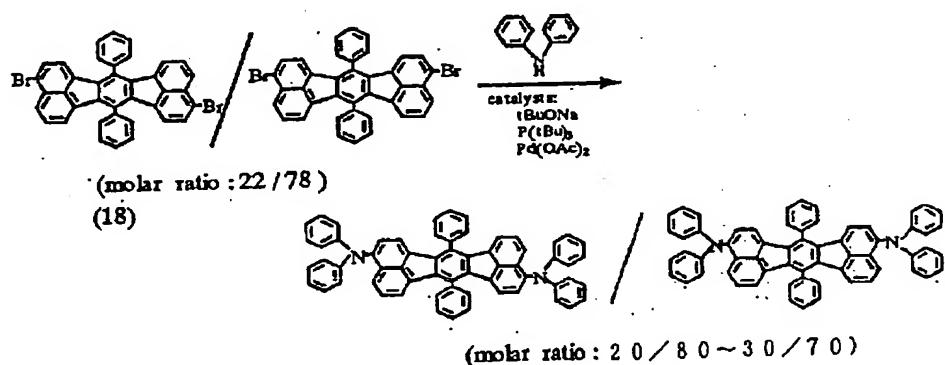
以下に示す反応経路によって、化合物 A-1 2 を合成した。





## 合成例 1 2

以下に示す反応経路によって、3, 10-ビス(ジフェニルアミノ)-7, 14-ジフェニルアセナフートー [1, 2-k] フルオランテン及び3, 11-ビス(ジフェニルアミノ)-7, 14-ジフェニルアセナフートー [1, 2-k] フルオランテンのモル比が20/80~30/70の組成物を合成した。



(A) 3, 10-及び 3, 11-ジプロモ-7, 14-ジフェニルアセナフートー

## [1, 2-k] フルオランテン組成物 [組成物: 22/78] (18) の合成

合成例1 (A) の反応液可溶部を濃縮し、テトロヒドロフランに全て溶解し再結晶した後、析出部分を除き、可溶部を濃縮してジプロモ化合物を得た。このジプロモ化合物は、3, 10-及び3, 11-ジプロモ-7, 14-ジフェニルアセナフートー [1, 2-k] フルオランテンのモル比が22/78であることを <sup>1</sup>H-NMRスペクトルにより確認した。

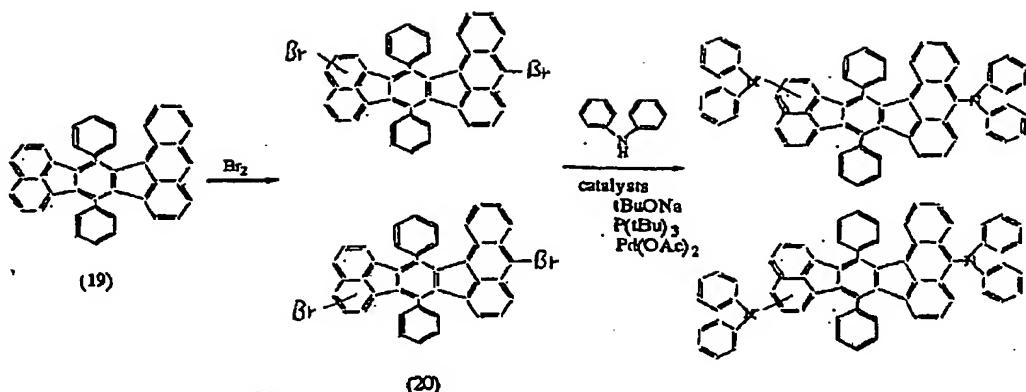
## (B) 3, 10-及び3, 11-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフートー [1, 2-k] フルオランテン組成物 [モル比: 20~30/80~70] の合成

3, 10-及び3, 11-ジプロモ-7, 14-ジフェニルアセナフートー [1, 2-k] フルオランテン組成物 [モル比: 22/78] (18) 5.00グラム (7.9mmol)、ジフェニルアミン 2.78グラム (16.5mmol)、酢酸パラジウム 0.09グラム (0.09mmol)、トリーターシヤリーブチルホスфин 0.44グラム (2.2mmol)、ソジウムターシャリーブトキサイド 2.12グラム (19.6mmol) をトルエン 100ミリリットルに溶かし、6時間還流加熱して反応させた。反応液をろ過し、ろ液の濃縮液をシリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより分別し、赤橙色の粉末状固体 6.20グラムを得た。FD-MS (812) 及び <sup>1</sup>H-NMRスペクトル (H: 400MHz、測定溶媒: DMSO (120°C)、図1参照) により、3, 10-ビス-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフートー [1, 2-k] フルオランテンと3, 11-ビス-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフートー [1, 2-k] フルオランテン (A-1) のモル比が20/80~30/70の組成物であると確認した。

## 合成例13

以下に示す反応経路によって、5, 12-及び/又は5, 13-ビス-ジフェニルアミノ-9, 16-ジフェニル-フルオランテノ [8, 9-a] アセアント

リレンを合成した。



(A) 9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレン (19) の合成

9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレンは、  
Bandopadhyai の方法を参考にして、アセアントリレンキノンを出  
発原料とした 1, 3-ジフェニルシクロペンタ [a] アセアントリレン-2-オ  
ンとアセナフチレンとの反応により合成した。[Indian J. Chem. Vol. 21B, 91 (1982  
) 参照]

(B) 5, 12-及び/又は 5, 13-ジブロモ-9, 16-ジフェニルフル  
オランテノ [8, 9-a] アセアントリレン (20) の合成

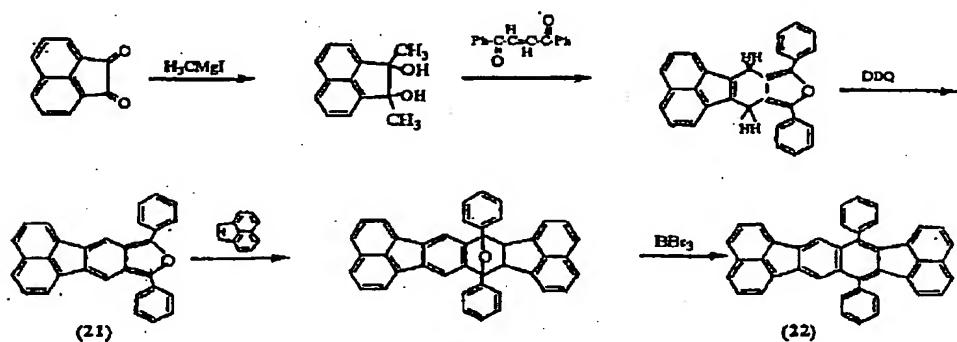
9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレン (1  
9) 4.00 グラム (7.6 mmol) を塩化メチレン 240 ミリリットルに  
溶かし、還流加熱しながら臭素の 1 M 塩化メチレン溶液 18.0 ミリリットル  
を滴下し、2 時間反応させた。反応液はカ性ソーダ水溶液と純水で洗浄し、濃縮  
して 5.06 グラムの黄褐色粉末状固体を得た。この化合物は、FD-MS (6  
86) 及び <sup>1</sup>H-NMR スペクトルにより、5, 12-ジブロモ-9, 16-ジ  
フェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレン及び/又は 5, 13  
-ジブロモ-9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアント  
リレンと確認した。

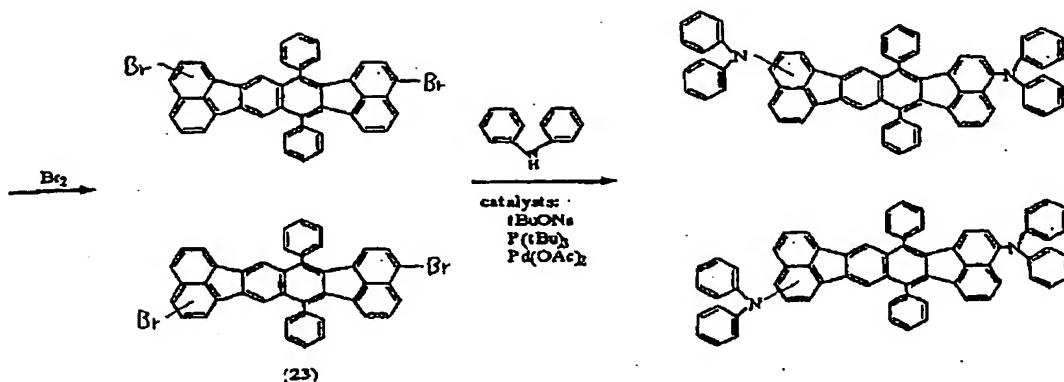
(C) 5, 12-及び/又は5, 13-ビスージフェニルアミノ-9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレンの合成

5, 12-及び/又は5, 13-ジプロモ-9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレン (20) 5.00グラム (7.4mmol)、ジフェニルアミン 2.75グラム (16.2mmol)、酢酸バラジウム 0.09グラム (0.4mmol)、トリーターシャリーブチルホスフィン 0.43グラム (2.2mmol)、ソジウム-ターシャリーブトキサイド 2.05グラム (20.6mmol) をトルエン 200ミリリットルに溶かし、5時間還流加熱して反応させた。反応液をろ過し、ろ液の濃縮液をシリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより精製し、黒紫色の粉末状の主成分 4.27グラムを得た。この化合物は、FD-MS (862) 及び <sup>1</sup>H-NMRスペクトル (H: 400MHz、測定溶媒: DMSO (120°C)、図2参照) により、5, 12-及び/又は5, 13-ビスージフェニルアミノ-9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレンであると確認した。

合成例 14

以下に示す反応経路によって、3, 11-及び/又は3, 12-ビスージフェニルアミノ-7, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテンを合成した。





(A) 2, 5-ジフェニルフルオランテノ [11', 12' - 3, 4] フラン  
(21) の合成

S. H. Tucker の方法 [J. Chem. Soc., 1462 (1958)] を参考にして合成した 7, 8-ジメチルアセナフテン-7, 8-ジオールとトランス-1, 2-ジベンゾイル-エチレンを N. Campbell の方法 [J. Chem. Soc., 1555 (1949)] で反応させて 2, 5-ジフェニルフルオランテノ [11', 12' - 3, 4] フラン (21) を合成した。

(B) 7, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテン (22) の合成

2, 5-ジフェニルフルオランテノ [11', 12' - 3, 4] フラン (21) 5.00 グラム (12.7 mmol) とアセナフチレン 3.86 グラム (19.0 mmol) をキシレン 500 ミリリットルと塩化メチレン 660 ミリリットルの混合溶媒に加え 3 時間、還流加熱した。この溶液を冷却して BB<sub>r</sub> の 1M 塩化メチレン溶液 16.0 ミリリットルを滴下し、さらに 4 時間 60°C で加熱した。反応液は炭酸水素ナトリウム水溶液および純水で洗浄し、濃縮液をシリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより精製し、3.20 グラムの黄色結晶を得た。この化合物は、FD-MS (528) 及び <sup>1</sup>H-NMR スペクトルにより、7, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテン (22) と同定された。

ンテン (22) であると確認した。

(C) 3, 11-及び/又は3, 12-ジプロモ-7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテン (23) の合成

7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテン (22)  
 ) 2. 30 グラム (4. 8 mmol) を塩化メチレン 230 ミリリットルに溶かし、還流加熱しながら臭素の 1M 塩化メチレン溶液 9. 0 ミリリットルを滴下し、さらに 2 時間反応させた。反応液はカ性ソーダ水溶液および純水で洗浄、濃縮して 3. 06 グラムの淡黄褐色結晶を得た。この化合物は、FD-MS (686) 及び <sup>1</sup>H-NMR スペクトルにより、3, 11-及び/又は3, 12-ジプロモ-7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテン (23) であると確認した。

(D) 3, 11-及び/又は3, 12-ビス(ジフェニルアミノ)-7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテンの合成

3, 11-及び/又は3, 12-ジプロモ-7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテン (23) 3. 92 グラム (5. 7 mmol) 、ジフェニルアミン 2. 03 グラム (12. 0 mmol) 、酢酸バラジウム 0. 07 グラム (0. 07 mmol) 、トリーターシャリーブチルホスフィン 0. 33 グラム (1. 7 mmol) 、ソジウムターシャリーブトキサイド 1. 56 グラム (14. 4 mmol) をトルエン 120 ミリリットルに溶かし、6 時間還流加熱して反応させた。反応液をろ過し、ろ液をシリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより精製し、橙色粉末状結晶 4. 27 グラムを得た。この化合物は、FD-MS (862) 及び <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (H: 400 MHz、測定溶媒: DMSO (120°C)、図 3 参照) により、3, 11-及び/又は3, 12-ビス(ジフェニルアミノ)-7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテンであると確認した。

合成例 15

3, 10-ビスージトリルアミノ-7, 14-ジフェニルアミノアセナフト-  
[1, 2-k]フルオランテン及び3, 11-ビスージトリルアミノ-7, 14-  
ジフェニルアミノアセナフト- [1, 2-k]フルオランテンのモル比が80  
/20~90/10の組成物を合成した。

(A) 3, 10-及び3, 11-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフト-  
[1, 2-k]フルオランテン組成物 (18) の合成

合成例1 (A) の反応液可溶部を濃縮し、テトロヒドロフランに全て溶解し再結晶した後、析出部分を除き、可溶部を濃縮してジブロモ化合物を得た。このジブロモ化合物は、3, 10-及び3, 11-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフト- [1, 2-k]フルオランテンのモル比が80:20~90:10であることを<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにより確認した。

(B) 3, 10-及び3, 11-ビスージトリルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフト- [1, 2-k]フルオランテンのモル比が80/20~90/10の組成物の合成

合成例12 (B)において、ジフェニルアミンの代わりにジ-p, p-ジトリルアミンを用いたことを除き同様にして、異性体のモル比80/20~90/10の3, 10-及び3, 11-ビスージトリルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフト- [1, 2-k]フルオランテン (A-16) を合成した。

#### 合成例16

3, 10-ビスージフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアミノアセナフト-  
- [1, 2-k]フルオランテン及び3, 11-ビスージフェニルアミノ-7,  
14-ジフェニルアミノアセナフト- [1, 2-k]フルオランテンのモル比が  
80/20~90/10の組成物を合成した。

(A) 3, 10-及び3, 11-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフト-  
[1, 2-k]フルオランテン組成物 (18) の合成

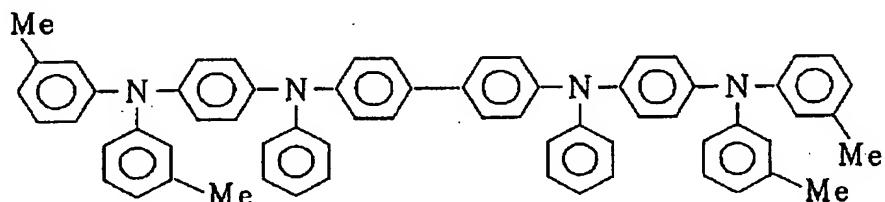
合成例15 (A) と同様にしてジブロモ化合物を得た。

(B) 3, 10-及び3, 11-ビス(ジフェニルアミノ)-7, 14-ジフェニルアセナフート-[1, 2-k]フルオランテン(A-1)のモル比が80/20~90/10の組成物の合成

(A) で得られたジブロモ化合物を用い、合成例12(B)と同様にして、3, 10-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフート-[1, 2-k]フルオランテンと3, 11-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフート-[1, 2-k]フルオランテンのモル比が80/20~90/10の組成物を合成した。

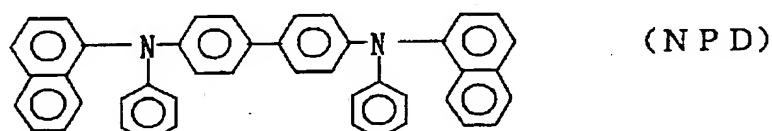
### 実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材として下記化合物(H232)を膜厚60nmで蒸着した。



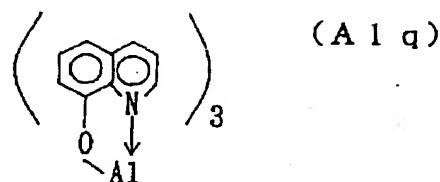
(H 2 3 2)

次に、正孔輸送材として下記化合物(NPD)を膜厚20nmで蒸着した。



(N P D)

次に、発光層として8-ヒドロキシキノリンのAl錯体(A1q)



(A 1 q)

と3, 10-及び3, 11-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフトフルオランテン（化合物A-1）を、化合物A-1の濃度が2. 1 m o l %となるように膜厚50 nmで蒸着した。さらに電子注入層としてAl<sub>q</sub>のみを膜厚10 nmで蒸着し、その上に無機化合物層としてLiFを膜厚0. 2 nmで蒸着後、アルミニウムを膜厚170 nm蒸着し電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup> Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。

この素子の発光特性は、直流電圧5. 5 Vの印加電圧で発光輝度103 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率は6. 2 (cd/A)と高効率であった。色度座標が(0. 56, 0. 44)と橙色発光であった。また、初期発光輝度500 (cd/m<sup>2</sup>)で、定電流駆動したところ半減寿命は2600時間と長寿命であった。

本実施例は、化合物A-1をドーピング材料として用いると、高性能の有機EL素子を実現できることを示している。発光スペクトルを測定したところドーピング材料の蛍光スペクトルと一致し、ドーピング材料が発光中心として働いていたことが判明した。

#### 比較例1

実施例1において、化合物A-1の代わりにルブレンを濃度が4. 0 m o l %となるように蒸着した以外は同様にして、有機EL素子を得た。

この素子の発光特性は、直流電圧5. 5 Vの印加電圧で発光輝度105 (cd/m<sup>2</sup>)、発光効率は7. 6 (cd/A)であったが、色度座標(0. 50, 0. 50)の黄色発光であった。初期発光輝度500 (cd/m<sup>2</sup>)で、定電流駆動したところ半減寿命は1000時間と実施例1よりも短かった。

#### 比較例2

実施例1において、化合物A-1の代わりに、特開平11-40360号公報記載のフルオランテノ[8, 9-k]フルオランテンを濃度が2 m o l %となるように蒸着した以外は同様にして、有機EL素子を得た。

この素子の発光特性は、直流電圧5. 5 Vの印加電圧で発光輝度35 (cd/

$\text{m}^2$ ）、発光効率は 3.0 ( $\text{cd}/\text{A}$ ) であり、黄緑色発光であった。初期発光輝度 500 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) で、定電流駆動したところ半減寿命は 300 時間と短かった。

### 比較例 3

実施例 1において、化合物 A-1 の代わりに、特開平 11-168445 号公報記載の 7,14-ジフェニルアセナフト [1,2-k] フルオランテンを濃度が 2 mol % となるように蒸着した以外は同様にして、有機 EL 素子を得た。

この素子の発光特性は、直流電圧 6 V の印加電圧で発光輝度 69 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) 、発光効率は 1.3 ( $\text{cd}/\text{A}$ ) であり、黄緑色発光であったが、Alq 単独を発光させるより効率が減少した。初期発光輝度 500 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) で、定電流駆動したところ半減寿命は 400 時間と短かった。また、素子の発光スペクトルを計測したところ、素子の発光スペクトルはドーピング材料の蛍光スペクトルと一致しておらず、上記化合物は発光しておらず黄緑色発光も Alq からのものであることが判明し、ドーピング材料は発光材料として機能していなかった。

### 実施例 2～11

実施例 1において、化合物 A-1 の代わりに、表 1 に示す化合物を蒸着した以外は同様にして、有機 EL 素子を得た。

この素子の発光特性を実施例 1 と同様にして測定し、測定時の印加電圧、発光輝度、発光効率、発光色及び初期発光輝度 500 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) で、定電流駆動した半減寿命を表 1 に示す。

### 実施例 12

実施例 1において、発光層に合成例 1.2 で得られた異性体比が一定の化合物 (A-1) の濃度を 100 % とし、Alq を含有させなかつこと以外は同様にして、有機 EL 素子を得た。

この素子の発光特性は、直流電圧 4.5 V の印加電圧で発光輝度 80 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) 、発光効率は 3.5 ( $\text{cd}/\text{A}$ ) であった。初期発光輝度 500 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )

?)で、定電流駆動したところ半減寿命は2100時間と長かった。このように、実施例1と比較しても長寿命であり、主たる発光材料としても使用できる。

### 実施例13

実施例1において、化合物(A-1)の代わりに、合成例15で得られた異性体比が一定の化合物(A-16)を用いたこと以外は同様にして、有機EL素子を得た。

この素子の発光特性は、直流電圧5.5Vの印加電圧で発光輝度94(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率は5.94(cd/A)、色度座標(0.60, 0.39)の赤橙色発光であった。初期発光輝度500(cd/m<sup>2</sup>)で、定電流駆動したところ半減寿命は3200時間と長かった。

### 実施例14

実施例1において、化合物(A-1)の代わりに、合成例16で得られた異性体比が一定の化合物(A-1)を用いたこと以外は同様にして、有機EL素子を得た。

この素子の発光特性は、直流電圧6Vの印加電圧で発光輝度100(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率は4.75(cd/A)、色度座標(0.58, 0.42)であった。初期発光輝度500(cd/m<sup>2</sup>)で、定電流駆動したところ半減寿命は1800時間と長かった。この化合物を用いることにより、実施例1に比較して赤味を増すことができた。これは、異性体のうち長波長発光が可能となる3,11-ビス(ジフェニルアミノ)-7,14-ジフェニルアセナフト-[1,2-k]フルオランテンが多く含まれているためである。

表 1

		化合物	電 壓 (V)	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光効率 (cd/A)	発光色	半減寿命 (時間)
実 施 例	2	A-2	5. 5	140	5. 7	赤橙色	2800
	3	A-8	5. 8	120	3. 6	橙色	2100
	4	A-14	5. 2	120	6. 1	赤色	2700
	5	A-16	6. 0	170	4. 7	赤橙色	3100
	6	B-3	6. 0	160	3. 2	赤橙色	1900
	7	B-15	5. 5	130	2. 8	橙色	1800
	8	B-17	5. 8	110	2. 0	赤橙色	1700
	9	B-18	6. 1	120	2. 8	赤橙色	2000
	10	A-4	7. 2	110	3. 7	赤色	1000
	11	B-5	6. 0	120	6. 7	黄緑色	1800

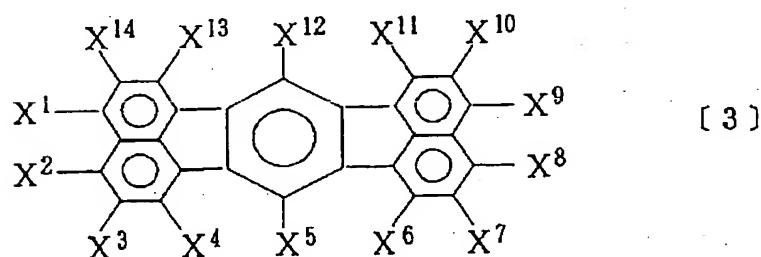
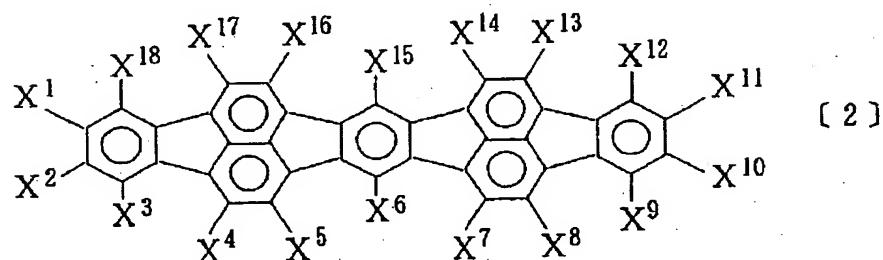
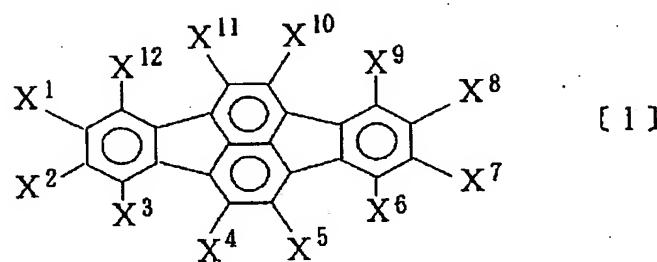
### 産業上の利用可能性

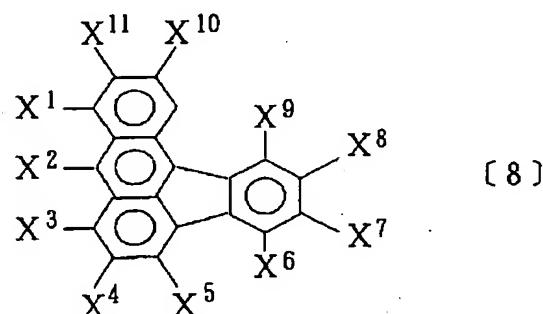
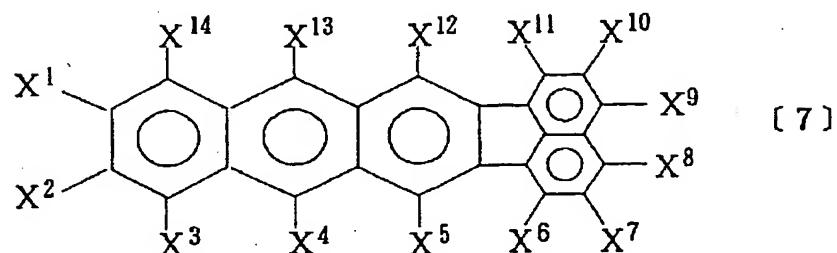
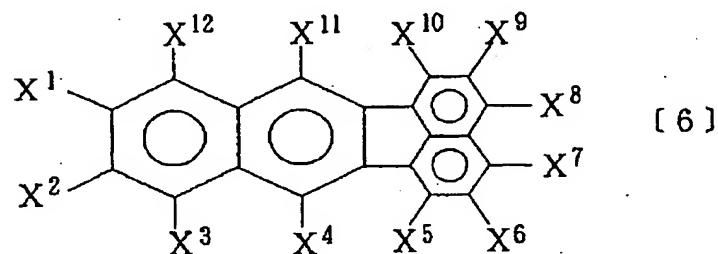
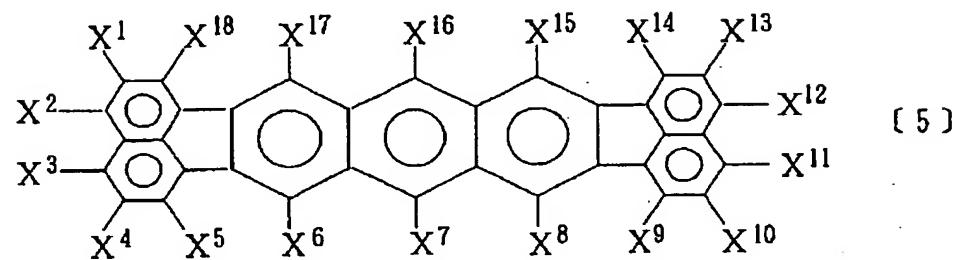
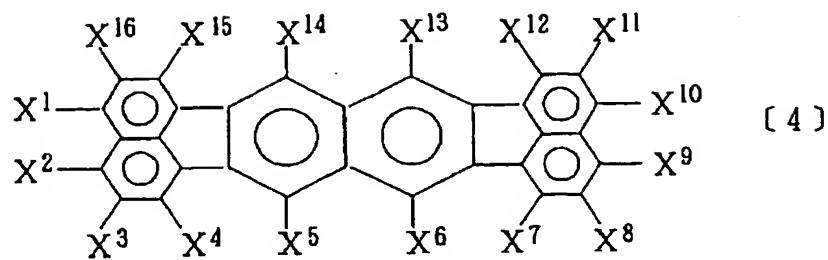
以上、詳細に説明したように、上記〔1〕～〔18〕で示される化合物を利用した本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、黄色～赤色系に発光し、色純度及び発光効率が高く、寿命も長い。

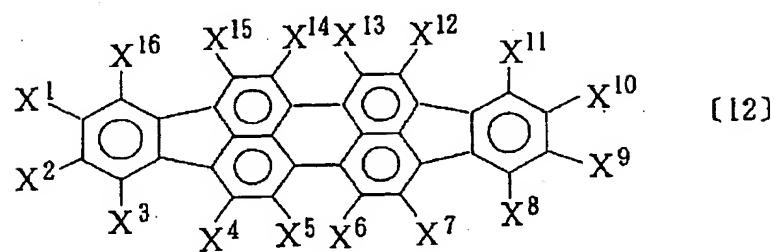
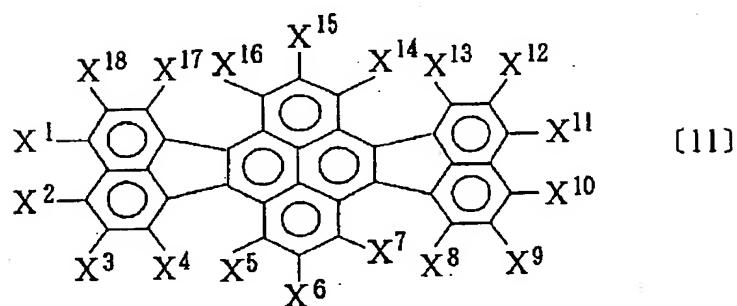
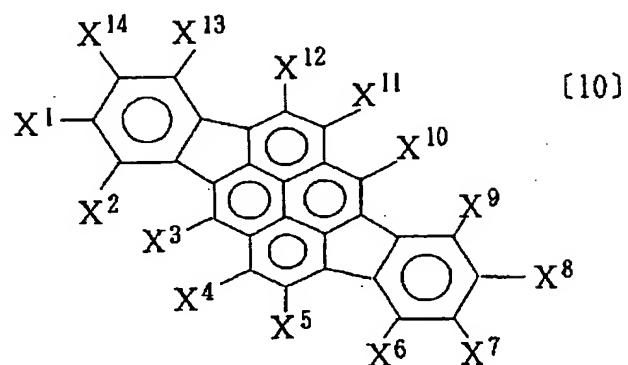
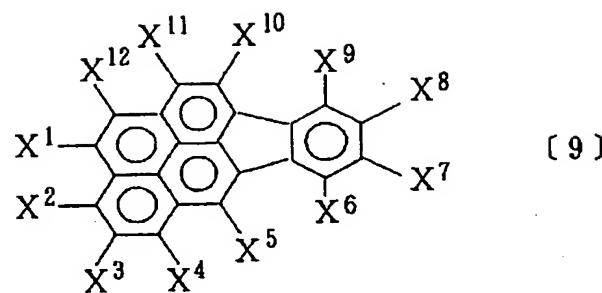
このため、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、壁掛けテレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として有用である。

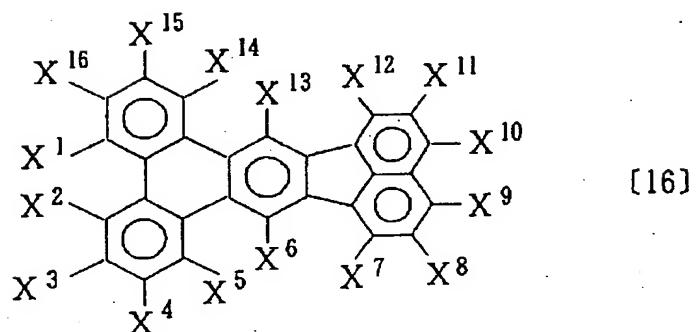
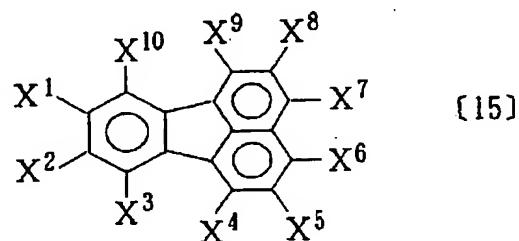
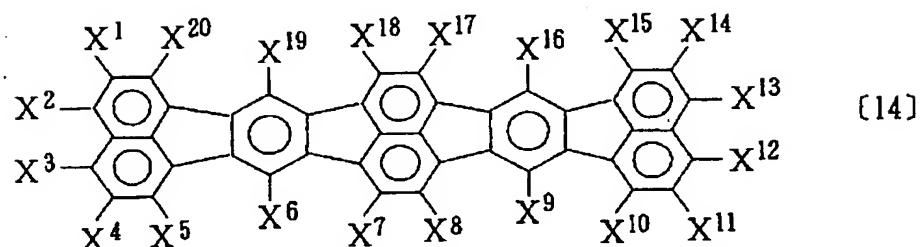
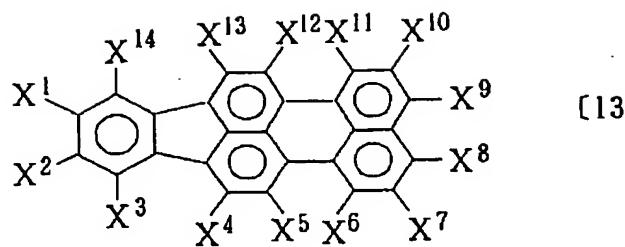
## 請求の範囲

- 少なくとも一対の電極間に有機層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機層に、含フルオランテン骨格に少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- 前記化合物が、下記一般式〔1〕～〔18〕のいずれかで示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。



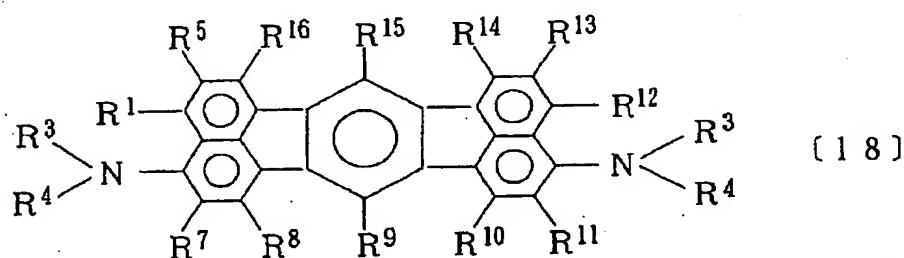
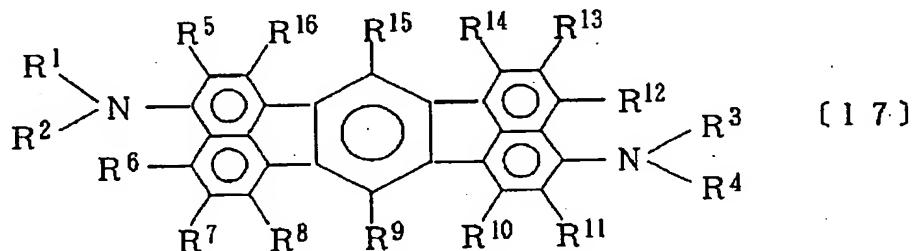






[一般式 [1] ~ [16] 式中、X<sup>1</sup> ~ X<sup>20</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1~20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは

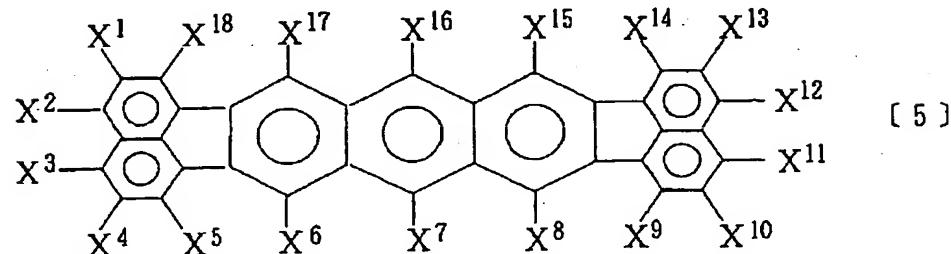
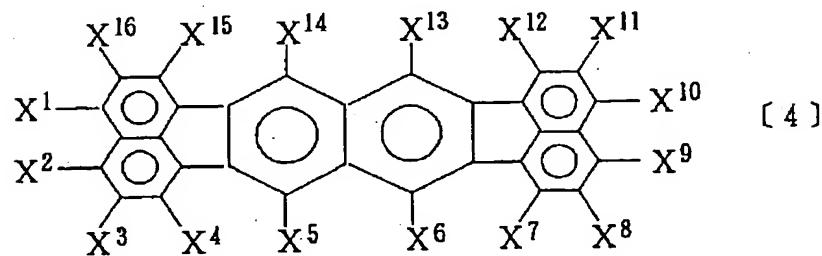
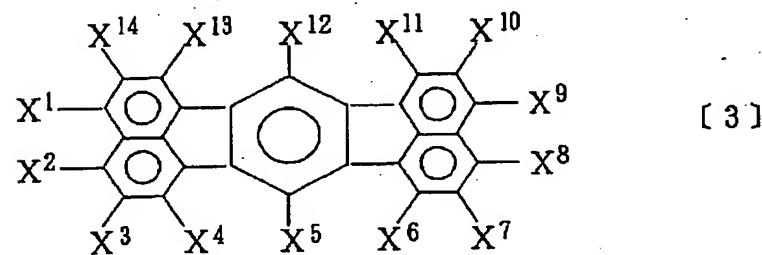
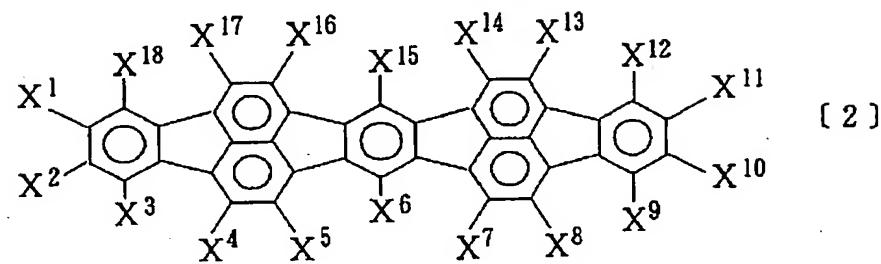
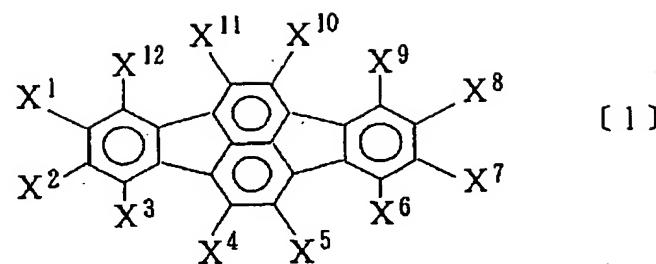
環状の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $X^1$ ～ $X^{20}$ は結合して環状構造を形成していてもよい。隣接する置換基がアリール基の時は、置換基は同一であってもよい。ただし、各式中の置換基 $X^1$ ～ $X^i$  ( $i = 12 \sim 20$ ) の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。】

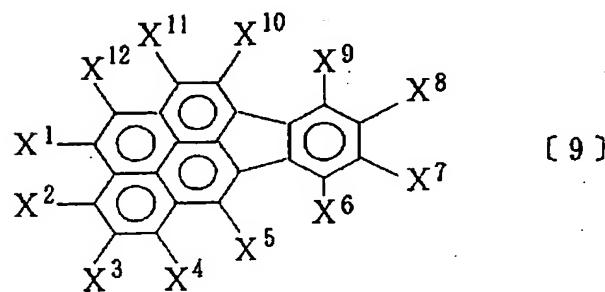
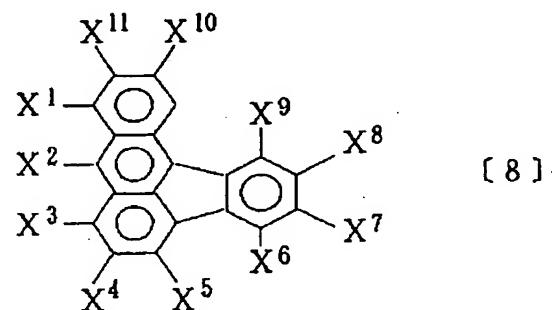
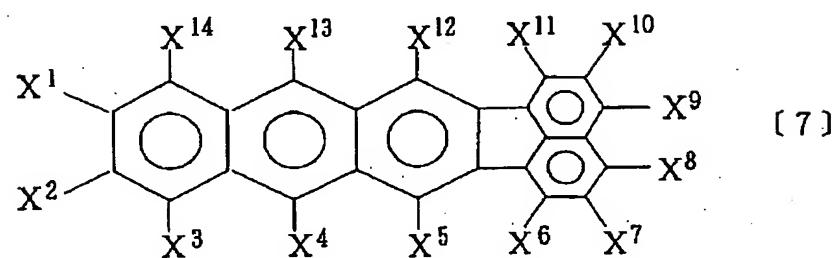
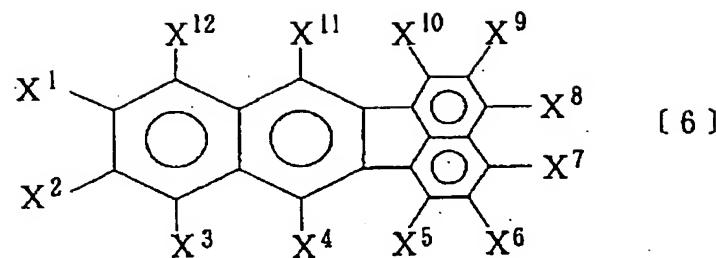


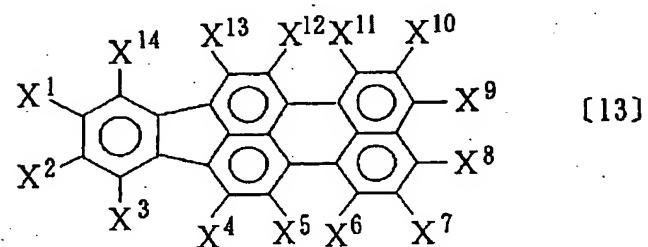
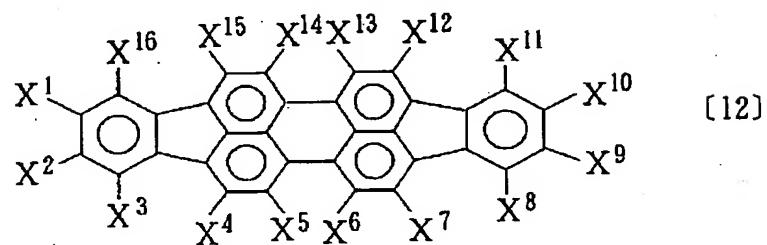
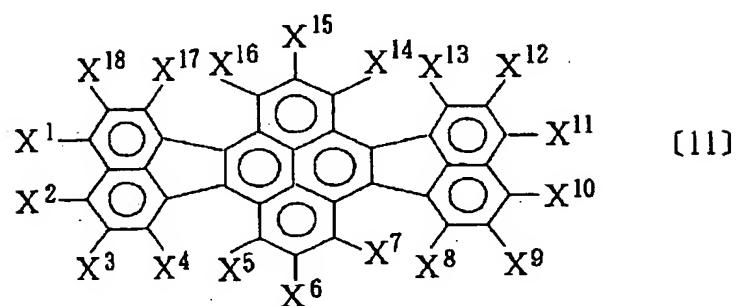
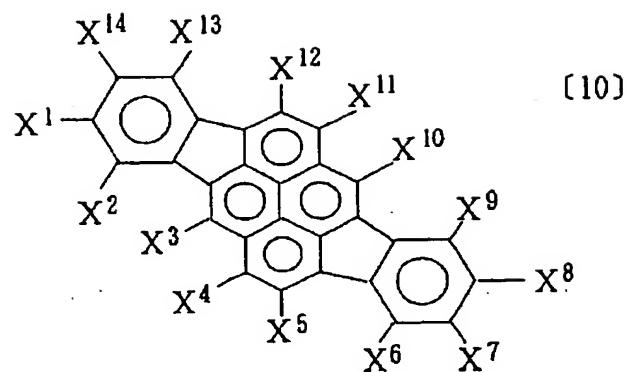
〔一般式〔17〕～〔18〕式中、 $R^1$ ～ $R^4$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基であり、 $R^1$ と $R^2$ 及び／又は $R^3$ と $R^4$ は、炭素-炭素結合又は- $O-$ 、- $S-$ を介して結合していてもよい。 $R^5$ ～ $R^{16}$ は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数

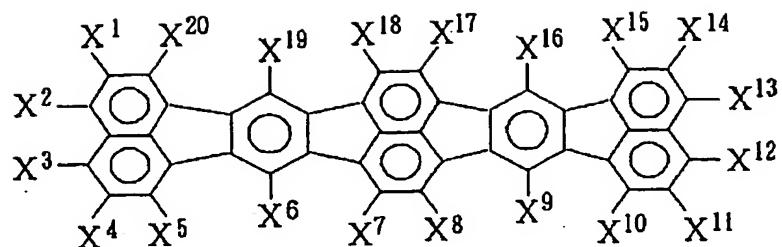
1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及びR<sup>5</sup>～R<sup>16</sup>は結合して環状構造を形成してもよい。ただし、各式中の置換基R<sup>5</sup>～R<sup>16</sup>の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。】

3. 前記有機層が、正孔輸送層及び／又は発光層であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
4. 前記有機層に、一般式〔1〕～〔18〕で示される化合物が、濃度1～70重量%で含有されていることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
5. 前記有機層と電極との間に無機化合物層を設けたことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
6. 赤色系の発光をすることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
7. 前記有機層に、前記化合物と前記化合物の異性体とを含有することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
8. 前記化合物と前記化合物の異性体において、長波長を発光しうる異性体と該異性体より短波長を発光しうる異性体とのモル比が、90：10～60：40であることを特徴とする請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
9. 一般式〔17〕示される化合物と一般式〔18〕で示される化合物の異性体のモル比が、90：10～60：40であることを特徴とする請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
10. 下記一般式〔1〕～〔18〕のいずれかで表される新規化合物。

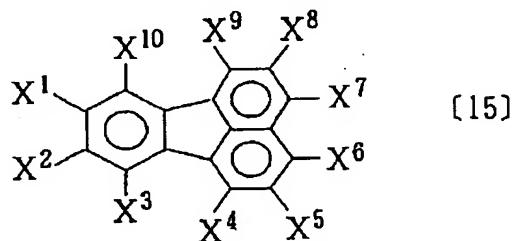




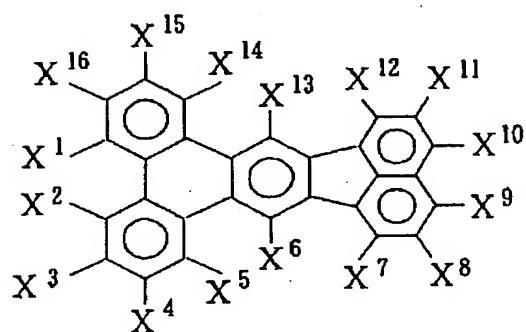




[14]



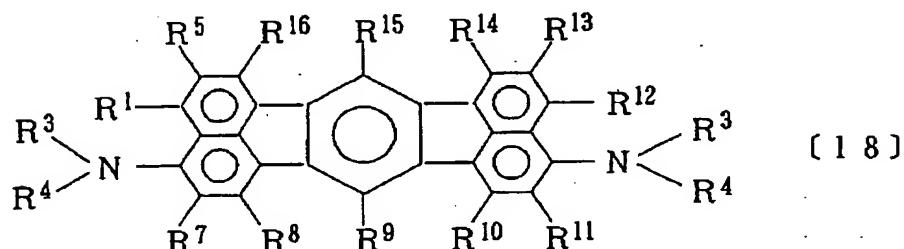
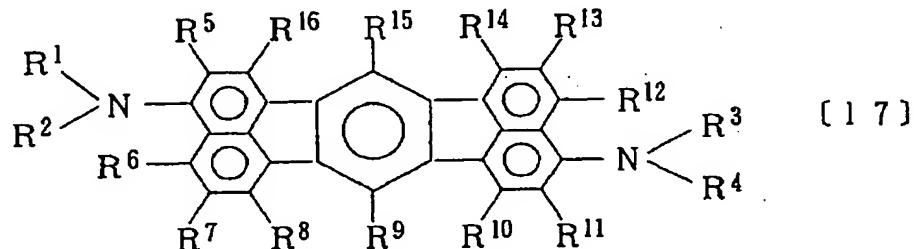
[15]



[16]

[一般式 [1] ~ [16] 式中、X<sup>1</sup> ~ X<sup>20</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1~20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1~20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6~30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6~30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6~30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1~30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7~30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8~30のアルケニル基であり、隣接する置換基及びX<sup>1</sup> ~ X<sup>20</sup>は結合して環

状構造を形成していてもよい。隣接する置換基がアリール基の時は、置換基は同一であってもよい。ただし、各式中の置換基  $X^1 \sim X^i$  ( $i = 1, 2 \sim 20$ ) の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。]



[一般式 [17] ~ [18] 式中、 $R^1 \sim R^4$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基であり、 $R^1$  と  $R^2$  及び／又は  $R^3$  と  $R^4$  は、炭素-炭素結合又は  $-O-$ 、 $-S-$  を介して結合していてもよい。 $R^5 \sim R^{16}$  は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 30 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 30 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 30 のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 7 ~ 30 のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数 8 ~ 30 のアルケニル基であり、隣接する置換基及び  $R^5 \sim R^{16}$  は結合して環状構造を形成して

いてもよい。ただし、各式中の置換基R<sup>5</sup>～R<sup>16</sup>の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。】

图 1

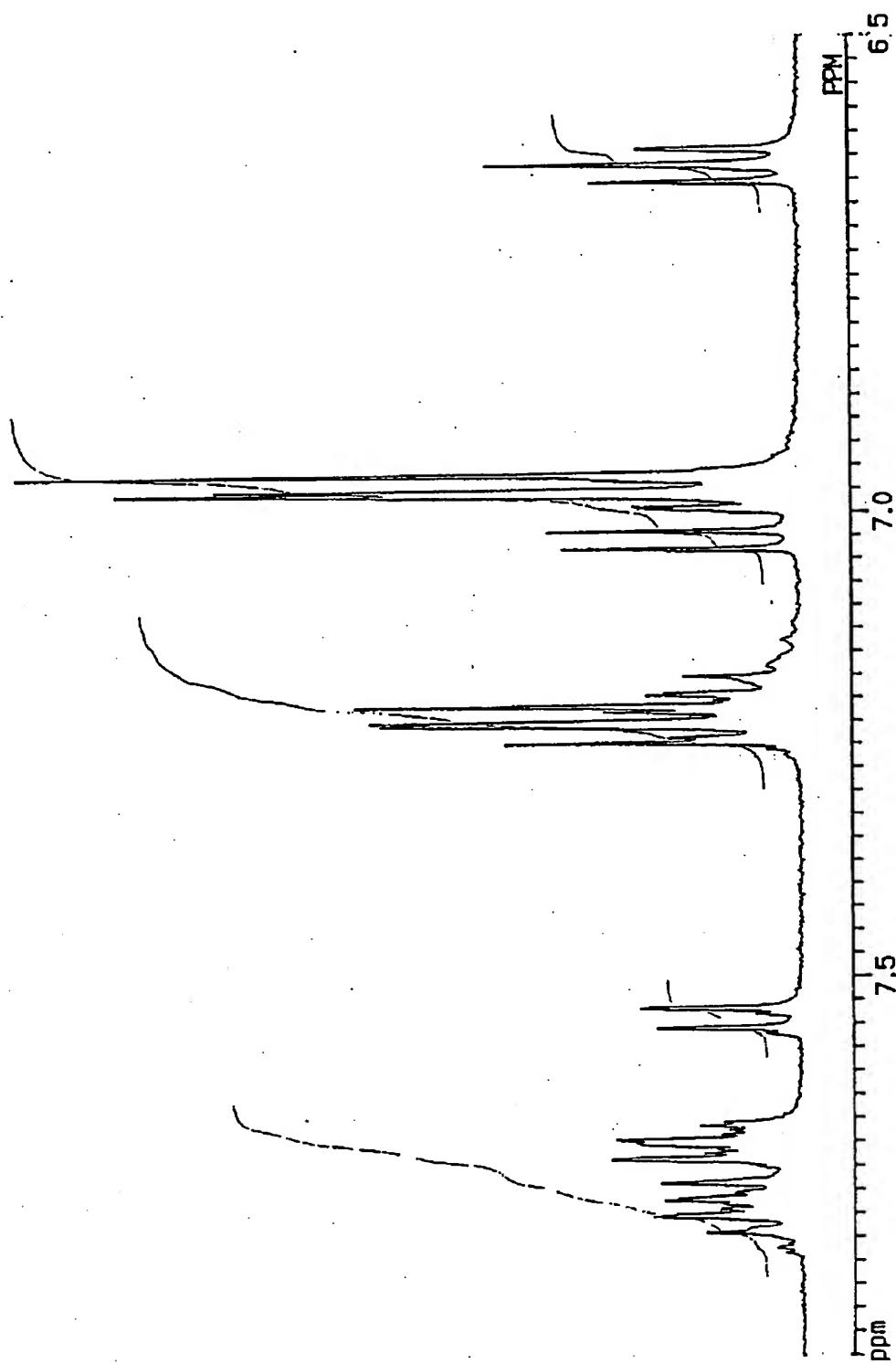
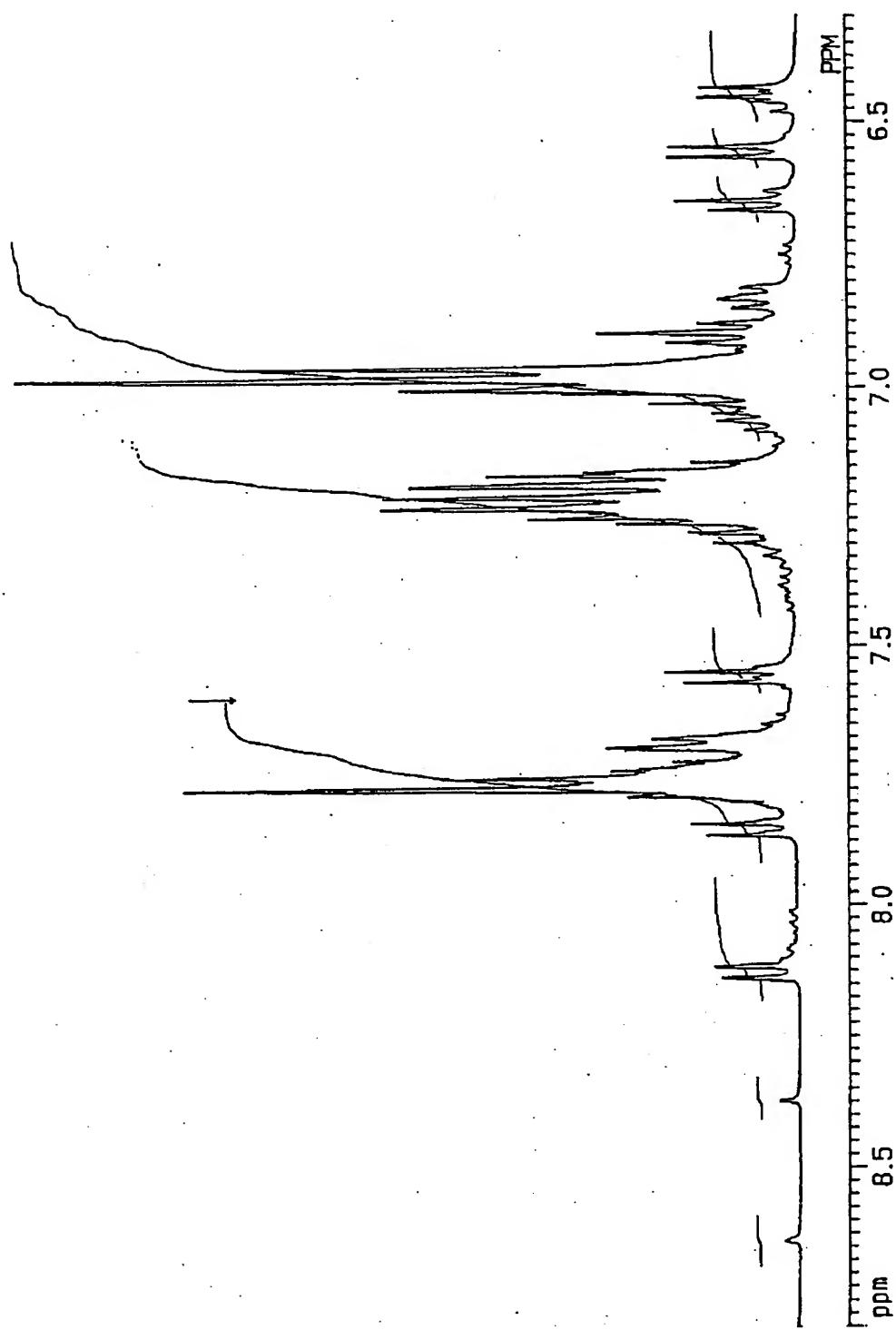
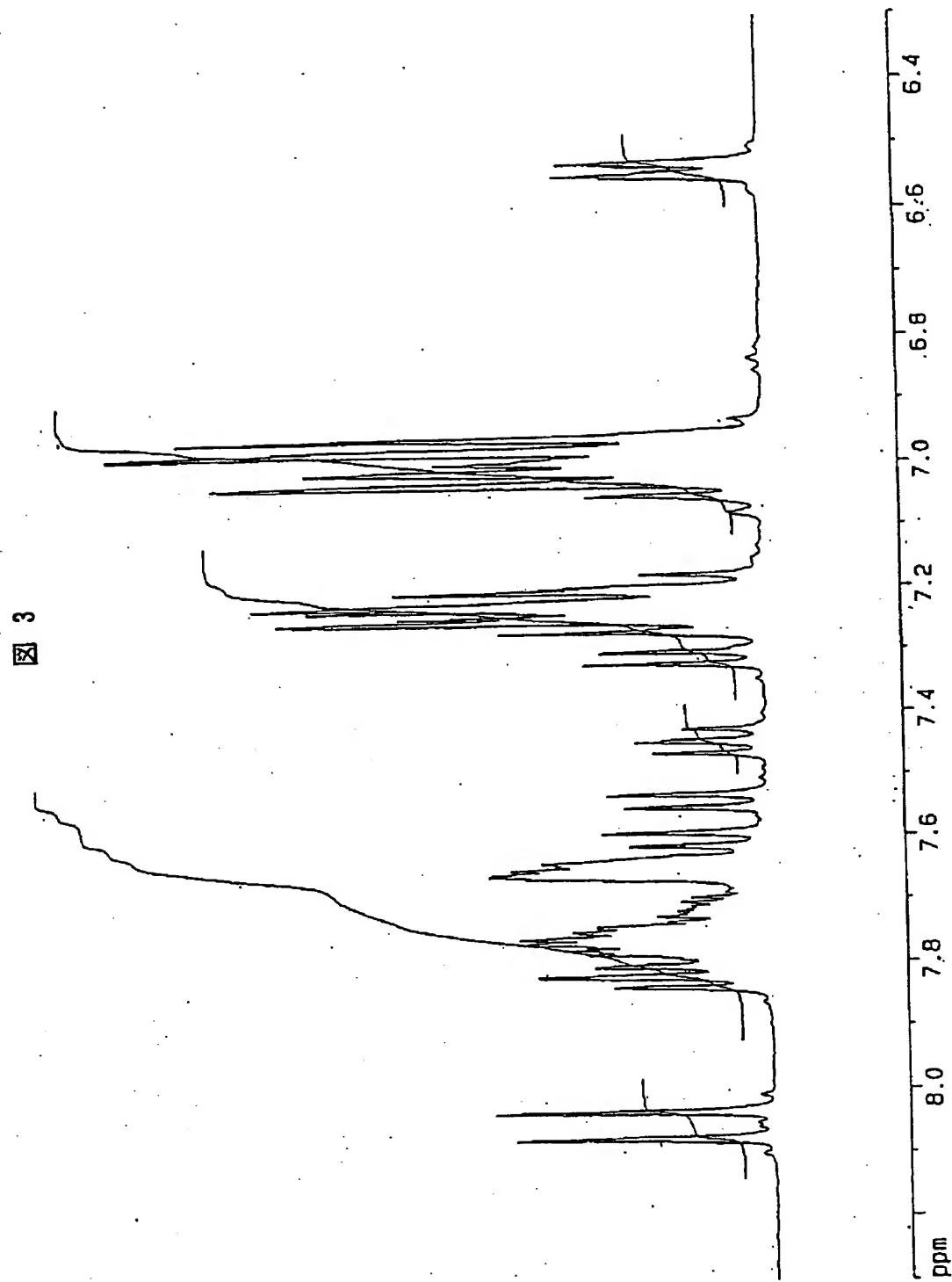


図 2





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06658

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C09K11/06, C07C13/62, C07C211/61, C07C217/92, C07C217/94, C07C229/74, C07C255/58, C07D295/12, C07D219/14, C07D223/26, C07D223/14, C07D221/18, C07D279/24, H05B33/14, H05B33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C09K11/06, C07C13/62, C07C211/61, C07C217/92, C07C217/94, C07C229/74, C07C255/58, C07D295/12, C07D219/14, C07D223/26, C07D223/14, C07D221/18, C07D279/24, H05B33/14, H05B33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-125467, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 15 May, 1998 (15.05.98), Claims (Family: none)	1-10
X Y	JP, 10-340785, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 22 December, 1998 (22.12.98), Claims (Family: none)	1,3-8 2,9,10
X	JP, 10-330295, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 15 December, 1998 (15.12.98), Claims (Family: none)	1-10
X	JP, 11-12205, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 19 January, 1999 (19.01.99), Claims (Family: none)	1-10
Y	JP, 10-340784, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 22 December, 1998 (22.12.98), Claims (Family: none)	2,9,10
Y	JP, 10-340783, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 22 December, 1998 (22.12.98),	2,9,10

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
08 December, 2000 (08.12.00)Date of mailing of the international search report  
26 December, 2000 (26.12.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06658

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Claims (Family: none) JP, 10-340782, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 22 December, 1998 (22.12.98), Claims (Family: none)	2,9,10
Y	JP, 11-40360, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 12 February, 1999 (12.02.99), Claims (Family: none)	2,9,10
P,X	JP, 2000-34234, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 02 February, 2000 (02.02.00) (Family: none)	1-10
X	JP, 6-136360, A (Canon Inc.), 17 May, 1994 (17.05.94) (Family: none)	1-10
X	JP, 11-149987, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 02 June, 1999 (02.06.99), Claims (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. C1' C09K11/06, C07C13/62, C07C211/61, C07C217/92, C07C217/94, C07C229/74, C07C255/58, C07D295/12,  
 C07D219/14, C07D223/26, C07D223/14, C07D221/18, C07D279/24, H05B33/14, H05B33/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. C1' C09K11/06, C07C13/62, C07C211/61, C07C217/92, C07C217/94, C07C229/74, C07C255/58, C07D295/12,  
 C07D219/14, C07D223/26, C07D223/14, C07D221/18, C07D279/24, H05B33/14, H05B33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN) , REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-125467, A (三井東圧株式会社) 15. 5月. 1998 (15. 05. 98) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1~10
X Y	JP, 10-340785, A (東洋インキ製造株式会社) 22. 12月. 1998 (22. 12. 98) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3~8 2, 9, 10
X	JP, 10-330295, A (三井化学株式会社) 15. 12月. 1998 (15. 12. 98) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1~10
X	JP, 11-12205, A (三井化学株式会社) 19. 1月. 1999 (19. 01. 99) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1~10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 8. 12. 00	国際調査報告の発送日 26.12.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 渡辺 陽子 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C(続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 10-340784, A (三井化学株式会社) 22.12月.1998(22.12.98)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 9, 10
Y	JP, 10-340783, A (三井化学株式会社) 22.12月.1998(22.12.98)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 9, 10
Y	JP, 10-340782, A (三井化学株式会社) 22.12月.1998(22.12.98)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 9, 10
Y	JP, 11-40360, A (三井化学株式会社) 12.2月.1999(12.02.99)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 9, 10
P, X	JP, 2000-34234, A (三井化学株式会社) 2.2月.2000(02.02.00) (ファミリーなし)	1~10
X	JP, 6-136360, A (キャノン株式会社) 17.5月.1994(17.05.94) (ファミリーなし)	1~10
X	JP, 11-149987, A (三井化学株式会社) 2.6月.1999(02.06.99) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1~10